N° d.ordre : 957
SÈRIE A, N° 933

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le Titre de Docteur de l'Université de Paris
(Mention Sciences)

par

Yasuo AMAGI

---

1 ère THESE : Recherches sur la polymérisation radiochemique des monomères vinyliques à basse température

2 ème THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 mai 1961 devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAMPETIER.....Président

M. MAGAT .....
M. HAISSINSKY..... } Examinateurs

IMPRIMERIE TOEISHA
TOKYO

PARIS 1961

N° d.ordre : 957
SÈRIE A, N° 933

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le Titre de Docteur de l'Université de Paris
(Mention Sciences)

par

Yasuo AMAGI

---

1 ère THESE : Recherches sur la polymérisation radiochemique des monomères vinyliques à basse température

2 ème THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 mai 1961 devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAMPETIER.....Président

M. MAGAT .....
M. HAISSINSKY..... } Examinateurs

IMPRIMERIE TOEISHA
TOKYO

PARIS 1961

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

(Janvier 1961)

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

— PROFESSREURS —

Doyen ..... J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
PERES	T	Mécanique des fluides et applications
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique
PLANTEFOL	T	Botanique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
BOULIGAND	T	Analyse appliquée à la Géométrie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie Générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mle COUSIN	T	Biologie
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie (ORSAY)
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNURF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEITER	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécan. expérimentale des Fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorogie et dynamique atomosphérique
GALLICN	T	Embryologie
EICHORN	T	Biologie Végétale (P.C.B.)
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.)
Mle CAUCHOIS ...	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (ORSAY)
GRIVET	T	Radioélectricité (ORSAY)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie Macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struct.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (ORSAY)
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
PRUVOST	T	Géologie
AMIEL	T	Chimie des Solides
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
J. P. MATHIEU ...	T	Recherches Physiques
COUTEAUX	T	Biol. Animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (ORSAY)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale (P.C.B.)
GUINIER	T	Physique des Solides (ORSAY)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul diffèrentiel
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie (E.N.S.CP.)
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale (E.N.S.)
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRTANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mle LE BRETON	T	Physiologie
BAUDOIN		Biologie
BEAUMONT		Biologie animale
BLAMONT		Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Biologie Végétale (S.P.C.N.) Orsay
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON		Chiuie Organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (P.C.B.)
DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique nucléaire
Mle FOURCROY ...		Biologie Végétale (S.P.C.N.)
BARRAUD		Physiologie Cellulaire
NOIROT		Evolution des êtres organisés
Mme FOURES-BRUHAT ...	T	Mécan. Analytique et Mécanique céleste
Mle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie (Orsay)
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Méthématiques M.P.C. (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)

Secretaire General ..... R. POULLAIN

BIBLIOTHEK

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Radiations, C.N.R.S à Bellevue, que dirige Monsieur le Professeur M. Magat.

Je suis très heureux d'exprimer ici à Monisieur le Professeur Magat ma sincère gratitude pour le bienveillant acceuil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire et pour ses précieux conseils.

J'exprime mes très vifs remerciements à Monsieur A. Chapiro, Maître de Recherches au C.N.R. S, qui m'a constamment guidé durant ce travail en me faisant bénéficier de son aide et de son expérience tout en s'efforçant par ailleurs d'orienter mon attention sur des problèmes plus généraux. Il a contribué, par sa bienveillante attention, a la possibilité que j'ai eue de soutenir cette thèse.

Je désire remercier tout spécialement Monsieur R. Bensasson pour la bienveillance avec laquelle il m'a constamment suivi tout au cours de ces recherches.

Mes remerciements s'adressent également à Madame J. Sebban-Danon et à Monsieur P. Cordier qui m'ont donné des conseils très précieux dont a profité tout mon travail. Je tiens aussi à remercier tous les chercheurs des Laboratoires de Chimie Physique de la Faculté et de Chimie des Radiations de Bellevue qui ont contribué non seulement à la réussite de ce travail, mais à rendre agréable mon séjour en France.

Enfin, Je remercie la Société Kureha Chemical au Japon qui m'a accordé une subvention pour cette étude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538122_0021

TABLE DES MATIERES

Pages

CHAPITRE I. — Généralités 7

1) Introduction 7
2) Différences entre polymérisations radicalaires et ionique 7
3) Polymérisations radiochimiques procédent par un mécanisme ionique 8
   a) Monomères purs 8
   b) Monomères en solution 9
   c) Cas des monomères solides 9

CHAPITRE II. — Conditions expérimentales 11

1) Conduite des expériences 11
2) Controle de la température 11
3) Purification des monomères 12
4) Dosimétrie 12
5) Détermination des masses moléculaires des polymères 12
6) Spectroscopie infra-rouge 12

CHAPITRE III. — Polymérisation a l'état liquide 12

1) Polymérisation du styrène en solution dans le bromure d'éthyle 13
2) Polymérisation de l'acrylonitrile en solution dans le diméthylformamide 15
3) Polymérisation du méthacrylate de méthyle en solution dans le diméthylformamide 15
4) Discussion 16

CHAPITRE IV. — Polymérisatipos à l'état solide 16

1) Polymérisation de l'acrylonitrile 16
   a) Effet de la dose 16
   b) Effet de la température 17
   c) Post-effet 18
      I) Post-polymérisation pendant le réchauffement 18
      II) Post-polymérisation à température constante 19
   d) Effet des additifs 20
   e) Effet de l'intensité 21
   f) Discussion 22
      I) Mécanisme de la réaction 22
      II) "Saturation" de la réaction aux faibles conversions 22
      III) Energie d'activation 23
      IV) Post-effet 23
2) Polymérisation du styrène 23
   a) Effet de la dose 24
   b) Effet de la température 24
   c) Post-effet 24
   d) Effet des additifs 25
   e) Discussion 26
3) Polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d'huile de paraffine 26
   a) Généralités 26
   b) Effet de la dose 26
   c) Effet de la concentration 27
   d) Effet de la température 27
   e) Post-effet 28
   f) Effet des additifs 28
   g) Discussion 29
4) Estimation de G (amorçage) 29

CHAPITRE V. — Conclusion 31

BIBLIOGRAPHIE 32

CHAPTRE I

GENERALITES.

1) Introduction

Lorsqu'on soumet une substance chimique à l'action des radiations ionisantes, celle-ci est **ionisée**, c'est-à-dire qu'il y a libèration d'èlectrons et formation d'ions positifs. A côté de ces dernières, on observe également des molécules excitées et des radicaux libres. Les polymérisations des monomères vinyliques soumis aux radiations peuvent donc en principe s'effecturer soit par un mécanisme radicalaire, soit par un mécanisme ionique, soit encore parun processus plus complexe mettant en jeu des entités execitées. Les études antérieures dans ce domine, conduites principalement à la température ordinaire, ont montré que, dans la plupart des cas, seuls les radicaux libres étaient responsables des polymérisations observées (voir par exemple les références 1 – 5). On expliquait généralement l'absence de polymérisations ioniques par la durée de vie trop brève des ions formés sous irradiation, l'électron étant rappellé par son ion parent avant qu'un processus ionique ait pu se déclancher. Il y a quelques années, Magat [5] prédisait que dans un mileu très polaire ou à très basse température, les électrons pouvaient être piégés et que la durée de vie des ions pourrait alors devenir appréciable, ce qui leur permettrait d'amorcer des réactions.
Récemment, on a mis en évidence des polymérisations radiochimiques procédant par un mecanisme ionique, soit dans ces monomères durs, soit dans des salutions de monomères, soit enfin à l'état solide. Dans ce qui suit, nous allons rapidement passer en revue les données de la littérature.

2) Différences entre polymérisations radicalaires et ioniques.

Avant d'aborder l'examen des données actuellement disponibles, il convient de noter comment on peut distinguer les polymérisations radicalaires des polymérisations ioniques. De nombreuses études menées avec des initiateurs conventionnels ont montré que les polymérisations des monoméres vinyliques amorcées par des radicaux d'une part et par des ions (cations ou anions) d'autre part, présentent des caractères cinétiques très différents.
Une des différences principales réside dans la réaction de terminaison de la chaîne. Dans le cas des polymérisations radicalaires, il s'agit d'une réaction bimoléculaire mettant en jeu deux radicaux macromolóculaires (chaînes croissantes). Dans les polymerisations ioniques, en raison des forces d'attraction électrostatiques, les contre-ions restent au voisinage des chaînes croissantes ionique et la réaction de terminaison est un procéssus monomoléculaire entre ions de charges opposées. Il en résulte que la vitesse globale est du premier ordre par raport à la vitesse d'amorçage dans les polyméri-

sations ioniques, tandis que la vitesse globale des polymerisations radicalaires est d'ordre 1/2. Si l'on ne tient pas compte de l'énergie d'amorçage, l'energie d'activation globale est très faible et peut même, dans certains cas, être négative. D'autre part, les copolymérisations permettent de différencier les deux types de réactions, car les réactivités des monomères sont très différentes selon qu'il s'agisse de réactions ioniques ou radicalaires. Les actions des inhibiteurs sont differentes dans les deux types de polymérisations. Enfin, certains solvants polaires ont un effet spécifique sur les polymérisations ioniques, en particulier ceux qui possèdent une constante diélectrique élevée, les ions formés étant stabilisés et ceci conduit à une augmentation de la vitesse de polymérisation. Ces différences entre polymerisations ioniques et radicalaires sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I

Différences entre polymérisations ioniques et radicalaires.

	Polymérisations radicalaires	Polymérisations ioniques
Vitesse	$V \propto I^{1/2}$	$V \propto I$
$\overline{M}_n$	$\overline{M}_n \propto I^{-1/2}$	$\overline{M}_n \propto I^{\circ}$
Inhibiteurs	O_2, BQ, DPPH etc.	R–OH, $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C = 0$
Energie d'activation	$E_p^{\neq} - 1/2\ E_t^{\neq}$ 5–7 Kcal/mole	$E_p^{\neq} - E_t^{\neq}$ Très faible ou négative
Copolymérisation	Différentes réactivités (r_1, r_2)	
Effet des solvants à constante diélectrique élevée	(0)	(+)

3) Polymérisations radiochemiques procédant par un mécanisme ionique.

a) Monomères purs liquids

Les premières observations sur des polymérisations radiochimiques procédant par un mécanisme ionique ont été signalées par Davison, Pinner et Worral [7] et par Grosmangin [8] qui ont trouvé que l'isobutène se polymérise sous l'action des rayonnements à basse température seulement et que l'énergie d'activation de cette réaction est négative (–2,5 Kcal/mole). Par ailleurs, la vitesse initiale de la polymérisation est proportionnelle à l'intensité et les masses moléculaires sont indépendantes de l'intensité. Ceci est un bon argument en faveur d'un mécanisme ionique. On sait bien, par ailleurs, que ce monomère ne polymérise que sous l'action des catalyseurs acides.

Worral et Charlesby [9] ont trouvé que les additifs tels que ZnO, MgO_2, et SiO_2 en poudre fine ont pour effect d'augmenter sensiblement la vitesse de cette polymérisation. Ces auteurs [9, 10] ont suggéré que la surface de ces poudres minérales jouait un rôle dans la capture des électrons. Collinson et coll [11] ont observé que le diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) n'a aucune action sur la réaction, alors que la benzoquinone et l'oxygène inhibitent fortement cette polymérisation. Pour interpréter ce dernier phénomène, les auteurs ont admis que la benzoquinone et l'oxygène pouvaient capter les électrons formés, et que dans ces conditions, ils interrompaient la réaction ionique en neutralisant rapidement les chaînes croisantes cationiques.

Enfin, l'absence de polymérisation radicalaire à basse température a été confirmée par Collinson, Dasnton et Gillis [11] et par Hoffman [12] qui ont

examiné la photopolymérisation de ce monomère en présence de péroxyde de di-acétyle et de l'azo-bis-isobutyronitrile à -78° et n'ont pas obtenu de polymère. L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la contribution d'un mécanisme cationique est très importante dans le cas de cette polymérisation à basse température.

Des polymérisations ioniques amorcées par les radiations ont été observées égalment dans le cas des diènes. C'est ainsi que Anderson [13] qui a étudié la polymérisation du butadiène, a trouvé que le spectre infra-rouge du polymère formé par irradiation entre 0° et -180° est analogue à celui du polymère obtenu à l'aide des catalyseurs acides. En particulier, il n'observe pas les bandes d'absorption à 13 - 14μ caractéristiques de la configuration cis*. Le polymère formé par irradiation à 40° d'une émulsion de butadiène contenait ces groupements cis. et était donc probablement formé par un mécanisme radicalaire.

Dans le cas de la polymérisation en masse, l'énergie d'activation était négative entre +20° et -78° et l'indice de viscosité limite augmentait avec 1 T.

Des phénomènes analogues ont été observés dans le cas de l'isoprène. [14]

*Ces résultats sont actuellement contestés par Grosmangin [13b] et par Merchal [13a].

b) Monomères en solution.

Dans le cas des solutions de monomères, plusieures auteurs ont également proposé des mécanismes ioniques pour expliquer les résultats observés à basse température. C'est ainsi que le styréne polymérise avec une énergie d'activation négative en présence de composés halogénés, C_2H_5Cl, CH_2Cl_2, 1-1 $C_2H_4Cl_2$. [15, 16, 17] Chapiro et Stannett [16] ont pu isoler la contribution du mecanisme cationique en bloquant la polymérisation radicalaire par l'air et la benzoquinone et ont ainsi obtenu une énergie d'activation de -2,5 Kcal/mole, Ils ont aussi observé que l'addition de 1,1-dichloréthane à un mélange équimoléculaire de styrène et de méthacrylate de methyle doublait la vitesse de la copolymérisation et conduisait à un copolymère renfermant 60% de styrène, indiquant une contribution d'un mécanisme cationique. Dans ce même système, Okumura et coll. [19] qui ont irradié un mélange à volumes égaux de styrène et de méthacrylate de méthyle en solution dans le chlorure de méthylène (33% de monomère), ont obtenu un copolymère renferment 92% de styrène à -78° et 47% de styrène à 15°. Rappelons qu'avec les catalyseurs classiques, on obtient, dans le cas de la copolymérisation cationique, un copolymère refermant 99% de styrène, dans la copolymérisation anionique, un copolymère formé de 99% de méthacrylate de méthyle et dans la copolymerisation radicalaire, un copolymère equimoleculaire.

Abkin et coll. [19] ont mesuré les rapports des réactivités des monomères dans le système styrène-méthacrylate de méthayle en solution dans le chlorure d'éthyle. Les valeurs obtenues à -78° sont en bon accord avec celles obtenues dans le cas d'une copolymérisation cationique. Ces resultats sont résumès dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Repports des réactivités des monomères dan le système styrène-méthacrylate de méthyle par des différents modes de copolymérisation.

	Polymérisation radiochimique		Peroxyde	BF_3complexe	Anionique
	-78°	25°	60°		
r_1(ST)	20	0,63	0,52	10,5	0,12
r_2(MAM)	0,005	0,50	0,46	0,1	6,14

Un comportement analogue a été obtenu dans le système chlorure de vinylidène-isobutène en solution dans le chlorure d'éthyle qui permet également de conclure à l'existence d'un mécanisme cationique [15].

Des polymérisations anioniques à basse température ont été signalées dans certains cas. Abkin et coll. [19] et Okamura et coll. [10] ont trouvé que la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile et du méthacrylate de méthyle à -78° était accélérée en présence de diméthylformamide, triéthylamine et d'isopropylamine. Abkin et coll. [19] ont également proposé un mécanisme anionique pour la copolymérisation de l'acrylonitrile avec le système en solutian dans le diméthylformamide à -78°. Cette copolymérisation donne lieu la formation d'un copolymére riche en acrylonitrile : (r_1=33, r_2=0,005).

c) Cas des monoméres solides.

Des processus ioniques ont été mis en évidence par différents auteurs lors de la polymérisation radio-

chemique de certains monomères en phase solide. C'est ainsi que Lawton et coll. [21] et Burlant et coll. [22] ont trouvé que l'hexaméthylcyclotrisiloxane se polymérisait rapidement à l'état solide sous l'action des radiations. Cette réaction était presque totalement supprimée au dessus de point de fusion du monomére (64°). Ces auteurs ont également trouvé que la présence de 1% du DPPH dans le monomére ne jouait aucun rôle sur la polymérisation et que la vitesse était indépendante de l'intensité [22] ou proportionnelle à la puissance 0,7 [21]. La masse moléculaire du polymére augmentait avec l'avancement de la réaction et pour des conversions élevées, le polymére était insoluble. Rappelons que ce monomére ne polymérise que sous l'action des catalyseurs acides ou basiques, aussi a-t-on proposé un mécanisme ionique pour cette polymérisation, bien que les caractéres cinétiques de la réaction restent inexpliqués. Depuis, on a montré qu'un certain nombre d'autres monomères qui ne polymérisent pas sous l'influence des initiateurs radicalaires, se polymerisaient lorsqu'on les irradiait à l'état solide. Ces monomères comprennent le trioxane [23], le 3,3′-bis (chlorométhyl) oxacyclobutane ("penton")[24], le β-propiolactone [25] et le vinylaceto-β-lactone ("dicétene") [25a]. Dans d'autres cas le mécanisme de la polymérisation est moins bien établi. Benssasson et Marx [26] et Tabata et Sobue [27] ont étudié la polymérisation de l'acrylonitrile (point de fusion=–83°) à l'état solide. Ils ont trouvé que la vitesse de la polymerisation augmentait brutalement lorsqu'on passait du monomère liquide au solide, comme dans le cas de l'hexaméthylcyclotrioxane [21, 22]. La vitesse de cette réaction n'était pas modifiée en présence d'air, de DPPH, de benzoquinone ou de pyrogallol. La vitesse initiale était proportionnelle à l'intensité. Comme la polymérization de l'acrylonitrile ne peut procéder que par un mécanisme radicalaire ou anionique, on a suggéré l'intervention de ce dernier mécanisme pour rendre compte de l'ensemble des résultats observés. Un mécanisme anionique a été proposé égalment pour interpréter la polymérisation du méthacrylonitrile [23] et du styrène [29] à l'état solide.

Il est certain cependant, que toutes les polymérisations à l'état solide ne doivent pas s'interpréter par un mécanisme unique. On sait en effet que l'irradiation des monomères solides à basse température conduit à la formation de radicaux libres [30] qui restent piégés dans le solide et peuvent amorcer la polymérisation du monomère au moment de la fusion [31]. La plupart des auteurs qui ont étudié ces processus ont proposé des mécanismes purement radicalaires. La polymérisation radiochimique de l'acrylamide à l'état solide a été étudiée systématiquement par Mesrobien et coll[32,33]. Ballantine et coll. [34, 35], Morawetz et Fadner[36, 37], Adler [38] et Henglein et Shulz [39]. Ce monomère est solide à la température ambiante (point de fusion =86°). Dans ce cas, la présence l'oxygéne ne géne pas la polymérisation. Les auteurs ont observé un post-effet important [36, 37]. On a trouvé par ailleurs que la polymérisation de ce monomère cristallin pouvait être amorcée par l'azobisisobutyronitrile à 80° au dessous du point de fusion sans l'irradiation, ce que montre que cette réaction peut s'effectuer par un mécanisme radicalaire [40]

Plus récemment, on a mis en évidence la polymérisation photochimique de certains monomères à l'état solide, comme par example l'acide méthacrylique [41] et le formaldehyde [42]. Bamford et Jenkins [41] qui ont étudié la polymérisation photochimique de l'acide méthacrylique, ont trouvé que la vitesse de la polymérisation était proportionnelle à l'intensité et à la concentration de l'azobisisobutyronitrile utilisé comme sensibilisateur. D'autre part, les masses moléculaires étaient indépendantes de l'intensité de la lumière ultra-violette utilisée
Ces résultats montrent que des polymérisations radicalaires peuvent se produire à l'état solide mais que leurs caractéres cinétiques sont trés différents de ceux observés dans les polymérisations classiques en millieu homogène.

D'une manière génerale, l'interprétation des mécanismes des polymérisations à l'état solide est rendue très délicate en raison de notre manque d'information sur les phénoménes chimiques qui se produisent à l'état solide. Il semble clair maintenant que l'existance ou l'absence d'une polymérisation à l'état solide n'est pas seulement due au mécanisme de la réaction, mais également à la structure du solide et à l'orientation des molécules de monomére dans le réseau cristallin etc.

Dans le présent travail, nous avons examiné successivement la polymérisation à –78° du styrène dissous dans un solvant à constante diélectrique élevée qui procéde par un mécanisme cationique, la polymérisation du méthacrylate de méthyle et de l'acrylonitrile dans un solvant polaire qui devait favoriser le processus anionique, enfin nous avons étudié la polymérisation à l'état solide du styréne, de l'acrylonitrile et du méthacrylate de méthyle.

CHAPTRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

1) Conduite des expériences.

Les irradiations étaient soit effectuées avec des rayons -X de 45 KV, 40 mA, soit avec les rayons gamma émis par une source de 200 curies de cobalt-60. Pour les irradiations avec des rayons-X, nous avons utilisé en guise de cryostat, un bloc en aluminium muni d'un couvercle en aluminium mince (0,009mm). La température était mesurée avec un thermométre à isopentane (+30° à -200°). Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1.

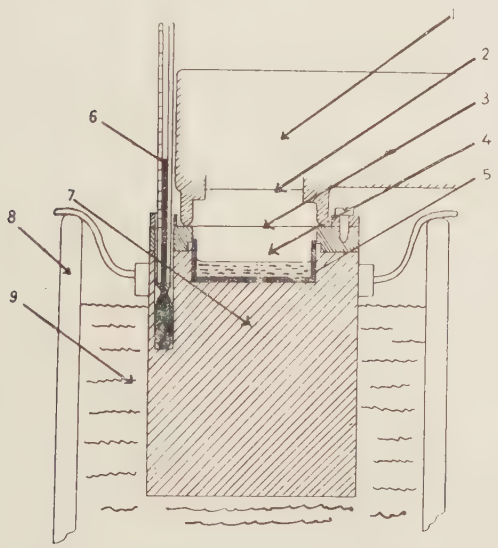


Fig. 1. Dispositif expérimental

1 - Tube de rayons X de 45 KV
2 - Fenêtre en béryllium
3 - Couvercle en aluminium (0,009 mm)
4 - Monomère
5 - Cellule d'irradiation
6 - Thermomètre en isopentane
7 - Cryostat en dural
8 - Dewar
9 - Mélange réfrigérant

Aprés avoir refroidi le cryostat à la température d'expérience, la cellule d'irradiation (en verre ou en acier inox) contenant 3 cc de monomère était placée dans le cryostat. L'épaisseur de la couche de monomère était de 3 mm. Aprés 10 minutes de repos, on irradiait l'ensemble en contrôlant la température. A la fin de l'irradiation, la quantité de polymère formé pendant l'irradiation était déterminée en plongeant la cellule dans un solvant. Dans les expériences où l'on étudiait le post-effet, on laissait la température augmenter avec une vitesse bien contrôlée ou encore on maintenait la cellule à une température fixe. Pour les irradiations avec rayons gamma, les expériences étaient effectuées sous vide dans des dilatomètres plongés dans un vase de Dewar. L'appareil de remplissage des ampoules et le procédé de remplissage étaient les mêmes que ceux utilisés par Chapiro (2, J. Chim. physique. 1950 **47** 747)

2) Controle de la température.

Le cryostat était immergé dans un Dewar renfermant soit de l'azote liquide (-196°), soit du méthanol saturé par de la neige carbonique (-78°). Pour obtenir des températures comprises entre -78° et -20°, on a utilisé des solvants à points de fusion compris dans ce domaine, tels que le tétrachlorure de carbone, la décaline, ou des mélanges de méthanol avec ces solvants. Les températures entre

-196° et -78° étaient réalisées en contrôlant la hauteur de l'azote liquide dans le Dewar.

3) Purification des monomères.

Les monomères utilisés étaient séchés sur du gel de silice puis soumis à la distillation. L'acrylonitrile était distillé deux fois sous pression atmosphérique, T_{eb}=78-78.2°. Le styrène et le méthacrylate de méthle étaient distillés deux fois sous pression réduite : styrène $T_{eb,13}$ = 34-34.5°, méthacrylate de méthyle $T_{eb,\ 44}$ =30-30.5°.

4) Dosimétrie.

La dosimétrie était effectuée à l'aide du dosimétre au sulfate ferreux. Nous avons utilisé pour les rayons-X, une solution de sulfate ferreux, 10^{-3}M, 0,2 N en H_2SO_4 et pour les rayons gamma, une solution de sulfate ferreux, 10^{-3}M, 0,8 N en H_2SO_4.

L'intensité d'exposition dans le cas des rayons-X à 40 mA, 45 KV était de 63.000 roentgen par minute. La dosimétrie donnait des résultats pratiquement identiques pour les deux types de cellules employées (verre ou acier inox).

L'intensité d'exposition des rayons gamma était 150 roentgen par minute.

5) Détermination des masses moléculaires des polymères.

Less masses moléculaires moyennes des polyméres obtenus étaient mesurées par viscosimétrie à 25° à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelhode. La valeur de l'indice de viscosité limite $[\eta]$ était déterminée en extrapolant à concentration nulle les valeurs de $\eta sp/c$ obtenues pour au moins 4 points de concentration différente (1×10^{-2} à $0{,}2\times10^{-2}$ g/cm^3).

La masse moléculaire moyenne en nombre était calculée par les formules suivantes :

Polyacrylonitrile $[\eta] = 2.43\times10^{-4}\bar{M}_n^{0.75}$ (43)

Polystyrène $[\eta] = 4.61\times10^{-3}\bar{P}_n^{0.73}$ (44)

Polyméthacrylate de méthyle $[\eta] = 2.52\times10^{-3}\bar{P}_n^{0.80}$ (45)

où $[\eta]$: 100 cc/g, M_n : masse moléculaire, $\bar{P}_n$: degré de polymérisation

6) Spectroscopie infra-rouge.

L'appareil utilisé un spectrophotométre Perkin Elmer type "Infracord" à double faisceau couvrant le domaine de 2 à 15 microns. Les films de polymère étaient préparés à partir d'une solution à 1% dans le diméthylformamide pour le polyacrylonitrile et dans le benzène pour le polyméthacrylate de méthyle et le polystyrène. 5 cc de solution étaient versés sur du mercure purifié contenu dans un cristallisoir de 5.6 cm de diamètre. Dans le cas des solutions dans le diméthylformamide, le solvant était évaporé sous pression réduite pendant deux jours. Les films étaient séchés sous vide pendant 2 jours de manière à éliminer touté trace de solvant. L'épaisseur des films ainsi obtenus était de 0.2 mm environ.

CHAPTRE III

POLYMERISATIONS A L'ETAT LIQUIDE.

Comme nous l'avons dit dans le chapitre I, la polymérisation cationique amorcée par radiations a déjà été étudiée dans des solvants polaires, en particulier pour le styrène dissous dans les solvants chlorées. Pour examiner le rôle de la nature de l'halogène sur cette réaction, nous avons choisi le

système styrène dissous dans le bromure d'éthyle. Par ailleurs, nous avons examiné la polymérisation de l'acrylonitrile et du méthacrylate de méthyle en solution dans le diméthylformamide pour étudier un cas où l'on pouvait s'attendre à trouver une polymérisation anionique.

1) Polymérisation du styrène en solution dans le bromure d'èthyle.

Nous avons entrepris cette étude pour préciser l'importance de la nature de l'halogène lors de la polymérisation du styréne à basse température dans les solvants halogénés (voir l'exemple des travaux antérieurs ci-dessus). Des expériences ont été effectuées à des températures comprises entre +20° et -78° avec des mélanges de composition différente de styrène et de bromure d'éthyle . On a également examiné l'effet de la benzoquinone.

La figure 2 montre la variation de la vitesse de polymérisation en fonction de la composition de la solution. Ces résultats ont été obtenus après irradiation à -78° avec les rayons-X. La courbe de la figure 2 montre que la vitesse de la réaction croît rapidement avec la dilution. Un phénomène analogue a été observé dans le cas des solutions de styrène dans les solvants chlorés [15,16,17] Chapiro et Stannett [16] ont déjà signalé qu'en présence de solvant chloré, la dose absorbée sous irradiation avec des rayons-X mous était notablement plus élevée en raison de la contribution plus importante de l'absorption du rayonnement par effet photo-électrique dans le chlore. Etant donné que le brome est un atome beaucoup plus lourd que le chlore, on peut prévoir que cet effet sera encore beaucoup plus important dans le cas examiné ici.

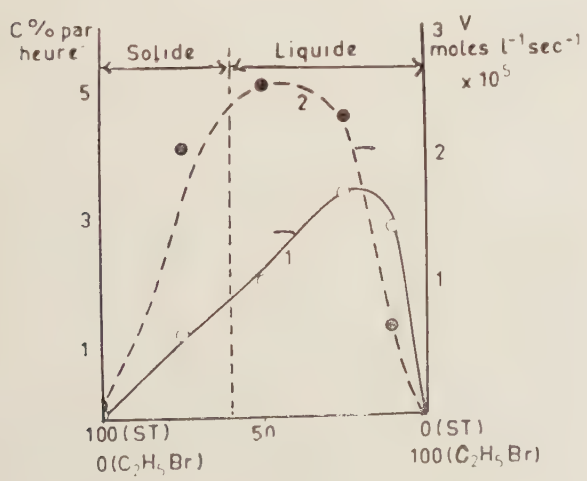


Fig 2. Variation des vitesses de polymérisation ● (en moles 1⁻¹ sec⁻¹) et de conversion ○ (en % par heure) du styrène dissous dans le bromure d'éthyle en fonction de la composition de la solution.
Irradiations en présence d'air a -78° avec des rayons-X de 45 KV ; Intensité d'exposition : 63.000 roentgens par minute.

L'effet de la température sur la vitesse de la réaction a été étudié dans le cas d'une solution de styrène à 33% dans le bromure d'éthyle à deux intensités d'exposition différentes : 63.000 r/minute avec les rayons-X en présence d'air et 150 r/minute avec les rayons gamma du cobalt-60 sous vide. Nous avons observé qu'à la plus forte intensite, la vitesse de la réaction diminuait jusqu'à -30° environ et augmentait ensuite lorsque l'irradiation était effectuée à une température encore plus basse (Figure 3).

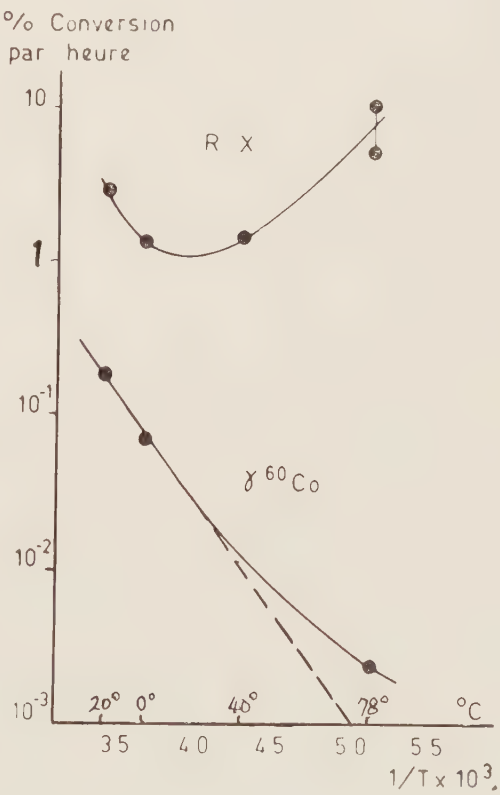


Fig. 3. Influence de la température sur la vitesse de polymérisation du styrène dissous dans le bromure d'éthyle (concentration 33% en monomère) à deux intensités d'exposition : 63.000 roentgens par minute (rayons-X) et 150 roentgens par minute (rayons γ).
La droite en pointillé a une pente correspondant à 6.5Kcal/mole.

La vitesse initiale de polymérisation était 2 fois plus grande à 78° qu'à +20°. Dans toutes les expériences à cette intensité, les courbes de conversion présentaient une courbure dirigée vers l'axe des temps. Dans le cas des expériences avec les rayons gamma, à 150 r/minute, la variation de polymérisation avec la température n'est pas aussi accentuée que dans le cas précédent. La vitesse diminue continuellement avec la température et il subsiste seulement une légère courbure par rapport à la droite qui correspond à l'énergie d'activation de 6,5 Kcal/mole. Dans ces expériences, les courbes de conversion étaient linéaires au moins jusqu'à 5%.

Ces anomalies de l'effet de la température suggèrent que le mécanisme de la polymérisation est différent à la température très basse et à la température ambiante. Rappelons que dans le cas des polymérisations radications, la vitesse est proporsionnelle à la racine carrée de l'intensité, tandis que pour les polymérisations ioniques, on doit s'attendre à une proportionalité directe à l'intensité.

On peut alors analyser les résultats précédents en admettant un mécanisme ionique pour la polymérisation à −78° et un mécanisme radicalaire à +20°. A −78°, le rapport des vitesses initiales entre les deux intensités examinées est de 2500. A 20°, les vitesses initiales devraient donc être dans un rapport de $(2500)^{1/2} = 50$ pour cette même variation d'intensité. Or, expérimentalement, nous n'avons observé qu'un facteur 10. Ce résultat pourrait indique l'existence d'une déviation de la loi en $I^{1/2}$ aux fortes intensités telles que celles observées dans divers autres systèmes qui tous ne mettent en jeu que des réactions radicalaires [47].

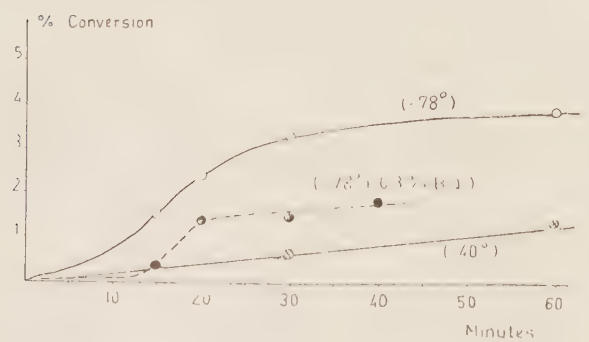


Fig. 4a. Conversion du styrène en solution à 33% dissous dans le bromure d'éthyle à −78° et à −40°. La courbe en pointillé représente la conversion à −78° en présence de 0,3% de benzoquinone.

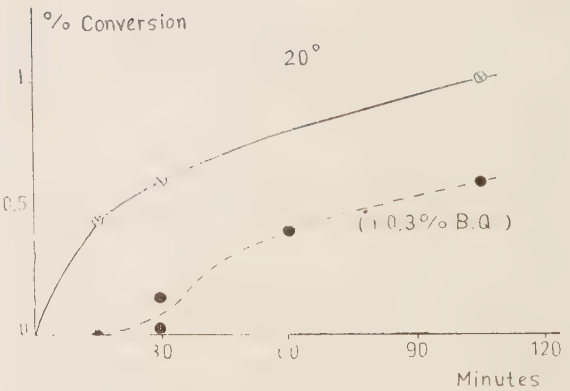


Fig. 4b. Conversion du styrène en solution à 33% dans le bromure d'ethyle à 20°. La courbe en pointillé la conversion en presence de 0,3% de benzoquinone.

Il faut noter en outre qu'une erreur peut provenir de la détermination des vitesses initiales aux fortes intentités puisque la vitesse diminue avec l'avancement de la réaction. Nous pensons que ces raisons peuvent expliquer le fait que la vitesse trouvée à 20° est sensiblement inferieure à la valeur que nous avons estimée. Quoiqu'il en soit, la grande différence entre les rapports des vitesses de polymérisation à −78° et 20° aux deux intensités examinées permet de conclure qu'une partie importante de la polymérisation à basse température s'effectue par un processus ionique.

Cependant, l'influence de la benzoquinone sur cette réaction est assez complexe. Nous avons observé en effet que l'addition de 0,3% de benzoquinone à ce système couduit à une période d'induction de 10–20 minutes lorsque la polymérisation était effectuée à 20° et à −78° avec l'intensité la plus élevée· Au bout de cette période, la polymérisation démarre avec presque la même vitesse que celle observée en absence d'inhibiteur (Figures 4a et 4b). Par contre, lors de l'irradiation à −78° avec l'intensité la plus faible, la benzoquinone ne semble jouer qu'un rôle peu important. On sait bien que lorsqu'on effectue la polymérisation du styrène à l'aide des catalyseurs radicalaires classiques en présence de benzoquiuone, on observe une période d'induction qui est suivie d'une réaction procédant à la même vitesse que celle de la réaction non-inhibée. Bien que le phénomène que nous ayons observé à la plus forte intensité soit tout à fait analogue, il est hasardeux d'en tirer une conclusion. En effet, la benzoquinone, qui est un intercepteur typique des radicaux libres, peut également inhiber certaines polymérisations ioniqnes amorcées par les rayonnements

ionisants. C'est ainsi que la polymérisation ionique de l'isobutène est fortement inhibée par la benzoquinone et l'oxygène comme nous l'avons déjà décrit. Par contre, dans le cas de la polymérisation du styrène dissous dans le 1,1-dichloréthane, la vitesse de la réaction à 21° était abaissée d'un facteur 8 environ en présence de benzoquinone ; ce facteur n'était plus que de 2 à 3 à 0°. Enfin, à -78° la vitesse n'était practiquement pas modifiée par addition de benzoquinone [29]. Il était donc facile, dans ce cas, de séparer les contributions respectives des deux mécanismes à la réaction globale. On pourrait penser que dans ce dernier système les électrons sont préférentiellement captés par les atomes de chlore du solvant chloré et entrent ainsi efficacement en compétition avec la benzoquinone dans ce dernier processus. Collinson et coll [11] et Davison et coll [7] avaient explipué le rôle inhibiteur de la benzoquinone et de l'oxygène dans la polymèrisation radiochimique de l'isobutène par une telle capture d'électrons. Dans le cadre de cette interprétation, il faudrait admettre que le brome des dérivés bromés est un intercepteur d'électrons moins efficace que le chlore. Il en résulterait que l'efficacité de la benzoquinone comme intercepteur d'électrons est liée à une série de réactions de compétitions très complexes variables selon les conditions expérimentales.

Tsuda [46] qui a étudié les copolymérisations radiochimiques du styrène avec l'acrylunitrile et méthacrylate de méthyle à basse température en présence de divers solvants, a trouvé que le copolymère formé en solution dans le bromure d'éthyle avait une composition comprise entre celle du polymère radicalaire et celle du polymère anionique. Nous pensons pouvoir conclure de ce qui précède la contribution des deux mécanismes radicalaires et ioniques observés dans des solvants polaires est due non seulement à la température de polymérisation et à l'intensité du rayonnement mais aussi à la nature du système examiné et à d'autres conditions expérimentales.

2) Polymérisation de l'acrylonitrile en solution dans le diméthylformamide.

Comme nous l'avons déjà dit, Abkin et coll [19] ont signalé que la polymérisation de l'acrylonitrile dans le diméthylformamide à -78° semblait procéder par un mécanisme anionique. Pour déterminer la contribution des deux mécanismes radicalaires et ioniques dans ce système, nous avons étudié l'effet de la température sur la vitesse de la réaction dans le cas d'une solution d'acrylonitrile à 25% avec ou sans addition d'un intercepteur de radicaux libres.

La fiigure 5 montre sur un diagramme d'Arrhenius, les résultats obtenus pour les températures entre 27° et -78°, L'énergie d'activation calculée à partir de ces résultats est de 4.2 Kcal/mole. Cette valeur est très voisine de l'énergie d'activation obtenue dans le même système entre 9° et 60° (5-6 Kcal/mole) [48]. Par ailleurs, nous avons constaté une inhibition complète de la réaction à -78° par la benzoquinone et le DPPH (0,1%).

Ces résultats semblent donc montrer que bien que cette polymérisation s'effectue à très basse temdérature, elle est amorcée uniquement par des radicaux libres.

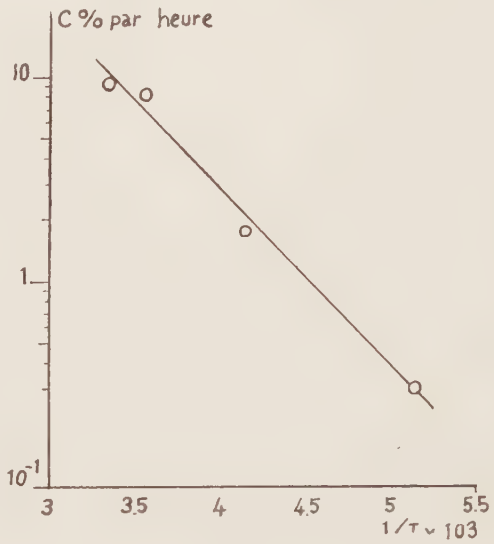


Fig 5. Influence de la température sur la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile dissous dans le diméthylformamide (25% de monomère). Intensité d'exposition : 63000 r/minute (rayons-X)

3) Polymérisation du méthacrylate de méthyle en solution dans le diméthylformamide.

Le système méthacrylate de méthyle-diméthylformamide a été également étudié. Les solutions étaient irradiées à -78° avec les rayons-X ; puis le mélange irradié était versé dans du méthanol ou de l'éther pour précipiter le polymère. Les doses mises en jeu étaient respectivement de 3×10^6 rads pour une solution contenant 25% de monomère. On avait ajouté à cette dernière une goutte d'eau. Dans ces conditions, aucune polymérisation n'a été observée.

Okumura et coll [20] qui ont étudié la poly-

mérisation de ce même monomère dans l'isopropylamine à -78°, ont trouvé que la vitesse de la réaction était proportionnelle à la concentration du monomère à la puissance 1,6 - 1,8 et qu'elle dépendait peu de l'intensité. Par ailleurs, le degré de polymérisation diminuait avec l'intensité. C'est ainsi que pour une intensité égale à 10^4 r/hr, le degré de polymérisation était de 200-400. Les masses moléculaires étaient encore plus petites dans le cas d'une polymérisation en absence d'eau. Dans notre cas, l'intensité d'exposition était de 3.8×10^6 r/hr. Si l'on admet que le phénomène observé par Okamura et coll [20] se produit également dans notre système où le solvant est cependant différent, on peut penser que seuls des télomères de très bas poids moléculaire se forment dans nos conditions de travail. Ces télomères n'ont pas pu être mis en évidence car ils sont solubles dans le méthanol et l'éther utilisés pour la précipitation du polymère.

4) Discussion.

Il resulte des résultats précédants que les systèmes qui se polymérisent par un mécanisme ionique sous l'action des radiations ionisantes peuvent présenter des caractères cinétiques très variés dont certains sont difficiles à interpréter dans le cadre de nos connaissances actuelles dans ce domaine.

Des études plus détaillées sont nécessaires pour mieux comprendre les processus qui se produisent dans tous ces systèmes et en particulier pour déterminer l'influence des conditions expérimentales sur le déroulement de ces réactions.

CHAPITRE IV

POLYMERISATIONS A L'ETAT SOLIDE

1) Polymérisation de l'acrylonitrile.

Comme nous l'avons dit dans le chapitre I, on a déjà signalé que l'acrylonitrile polymérise à l'état solide sous l'action des rayonnements [26, 27], nous avons repris ce système pour mieux connaître la réaction qui se déroule à l'état solide.

L'acrylonitrile a été irradié à différentes températures comprises entre -196° et la température de fusion du monomère (-83°). Comme la quantité de polymère formée ne pouvait être déterminée qu'après fusion du monomère, il était nécessaire de pouvoir distinguer entre le polymère formé pendant l'irradiation proprement dite et le polymère formé pendant la fusion du monomère Pour cela nous avons adapté une technique déjà utilisée par Chapiro et Stannett[29].

Dans une première série d'expériences, le monomère irradié était fondu brusquement en le plongeant immédiatement après l'irradiation dans un excès de solvant. Dans ces conditions tout le monomère était fondu en 2-3 secondes. On déterminait ainsi la quantité de polymère formé pendant l'irradiation et pendant cette fusion accélérée. Dans d'autres expériences la cellule était réchauffée lentement dans des conditions standard et on measurait la quantité de polymère formère après fusion. Les détails de ces expériences sont décrites ci-dessous dans le paragraphe consacré aux post-effets. Dans ce qui suit, nous désignerons par "polymère initial" la quantité de polymère obtenue après fusion brutale et par "polymère total" la quantité de polymère obtenue après fusion lente.

a) Effet de la dose.

La figure 6 représente les courbes de conversion dans différentes conditions. La courbe (-196° Fusion immédiate) a été obtenue en versant le monomère irradié dans un excès de méthanol immédiatement après la fin de l'irradiation à -196° (polymère ini-

tial). On voit qu'il se produit un "effet de saturation" après une dose de 3×10^6 rads environ.

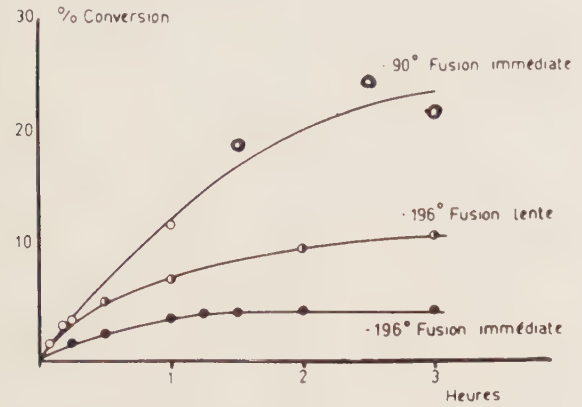


Fig 6. Courbes be conversion pour la polymérisation de l'acrylonitril solide.
Intensité de dose : 880 rads par seconde.
Les courbes (-196° Fusion immédiate) et (-90° Fusion immédiate) ont été obtenues en plongeant le monomère irradié dans un excès de méthanol immédiatement après la fin de l'irradiation à -196° et à -90° (Polymère initial). La courbe (-196° Fusion lente) a été obtenue en laissant fondre lentement après l'irradiation à -196°, de manière que le point de fusion soit atteint après 30 minutes (Polymère total).

Si au lieu de provoquer la fusion brutale du monomère irradié à -196°, on laisse la température augmenter lentement de manière que le point de fusion soit atteint après 30 minutes, on obtient davantage de polymère que le polymère initial [courbe (-196° Fusion lente)]. La différence entre ces courbes représente donc la quantité de polymère formé au cours de cette fusion lente. Nous allons discuter le phénomène de saturation du polymère initial dans le paragraphe(f),

A -90°, au voisinage du point de fusion du monomère, la réaction présente une allure différente. On voit que cette conversion augmente presque linéairement jusqu' à 20% avec une vitesse sensiblement plus grande qu' à -196°. Ensuite, on observe un phénomène de saturation analogue. Au cours de ces expériences, on a observé que le monomère solide irradié présentait une coloration jaune-brun qui était d'autant plus foncée que la dose était plus grande. Au cours du réchauffement cette coloration disparaissait avant la fusion complète du monomère. Lorsqu'on plongeait le monomère irradié dans un large excès de solvant immédiatement après l'arrêt d'irradiation, il se produisait une luminescence dont l'intensité augmentait avec la dose. Le polymère obtenu après fusion avait une légère coloration jaune, comme le polymère préparé par les catalyseurs anionique classiques tels que NH_2Na [49].

La variation de l'indice de viscosité limite en fonction de la dose est indiquée dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Variation de l'indice de viscotite limite $[\eta]$ du polyacrylonitrile enfonction de la conversion.

	Temps de l'irradiation Minutes	%Conversion	$[\eta]$ cc/g	$\overline{Mn}\cdot10^{-3}$
-196°C				
(1) Polymère initial				
	30	2,3	168	132
	60	3,7	121	86
	75	4,1	112	76
	180	4,4	94	61
(2) Polymère total				
	30	5,2	230	200
	60	7,1	182	147
	120	9,9	128	92
	130	11,2	112	76
-90°C				
Polymère initial et total (pas de post-polymère	11	3,0	243	216
	60	12,0	320	380
	90	19,1	gel	-
	180	22,0	gel	-

On voit que dans le cas de la polymérisation à -196°, le $[\eta]$ du polymère initial diminue lorsque la dose croît. Un phénomène analogues observe pour le polymère total, mais, dans ce cas, $[\eta]$ est toujours plus grand. Ce résultat montre que la masse moléculaire augmente au cours de la post-polymérisation. Nous allons également discuter ce phénomène en détail plus loin. Au contraire, la viscosité du polymère formé à -90° augmente avec la conversion et à partir de 15% de conversion, une fraction du polymère est insoluble dans le diméthylformamide chaud et forme un "gel". Un phénomène analogue a été signalé lors de l'irradiation de l'hexaméthylcyclotrisiloxane à l'état solide [21, 22].

b) Effet de la tempèrature.

L'irradiation du monomère liquide à -78° ne conduit à aucune polymérisation appréciable. En revanche, si l'on irradie le monomère solide au voisinage du point de fusion, on observe une polymé-

risation très rapide. Nous avons étudié l'effet de la température sur cette réaction entre –90° et –196°. Le monomère solidifié était irradié avec les rayons-X à differentes températures jusqu'à une dose de $5{,}3\times10^5$ rads. A la fin de l'irradiation, le mélange réactionnel était brusquement fondu pour déterminer la quantité de polymère initial. Les résultats sont représentés sur la figure 7. On voit qu'à l'état solide, la vitesse de la polymérisation diminue avec la température. Entre le point de fusion et –140° l'énergie d'activation est de 0.3 Kcal/mole ; entre –140° et –196°, elle n'est plus que de 0,2 Kcal/mole.

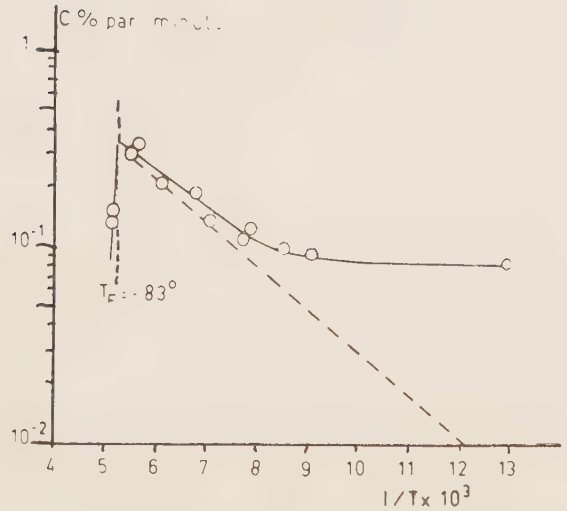


Fig. 7. Influence de la temperature sur la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile solide.
Intensité de dose : 880 rads par seconde.
La droite en pointillé correspond à une énergie d'activation de 1 Kcal/mole.

Tabata et Sobue [27] qui ont étudié le même système en utilisant des intensités plus faibles, ont obtenu une énergie d'activation de 0.4 Kcal/mole entre –100° et –196°. Les résultats de Bensasson[50] qui a étudié plus en détail cet effet en utilisant un faisceau vertical de rayons-X produits par un accélérateur d'électrons fonctionnant sous 700KV, sont, en général, en bon accord avec les nôtres. Remarquons que les résultats des auteurs précédents se rapportent au "polymère total".

Les indices de viscosité limite des polymères obtenus aux différentes températures suivent une relation semblable à celle observée pour les vitesses (tableau 4).

TABLEAU 4.

Variation de l'indice de viscosite linite $[\eta]$ en fonction de la temperature de polymerisation (Polymère initial).

Température de l'irradiation °C	Temps de l'irradiation (minutes)	Conversion %	$[\eta]$ (cc/g)	$Mn\cdot10^{-3}$
–90	11	3,0	243	216
–96	10	3,2	248	222
–110	10	2,1	180	145
–126	10	1,9	232	203
–146	10	1,25	148	112
–196	30	2,3	132	96

c) Post-effet.

I) Post-polymérisation pendant le réchauffement.

Dès le début des expériences, nous avons constaté un post-effet important après l'irradiation à –196°, une quantité importante du polymère étant formée pendant le réchauffement. Ce phénomène était accompagné d'une augmentation de $[\eta]$. Aussi, nous a-t-il semblé intéressant d'examiner de plus près l'allure de ce post-effet entre –196° et le point de fusion. Au cours de ces expériences, le monomère était irradié à –196° pendant un temps constant de 30 minutes et le polymère formé était séparé par l'une des méthodes suivantes :

Méthode 1. Le mélange réactionnel était fondu brusquement en plongeant la cellule dans un excès de méthanole. Dans ces conditions, le temps de fusion total était de 2 à 3 secondes. Cette technique donnait la quantité de "polymère initial".

Méthode 2. La cellule retirée du cryostat était placée sur la table d'expérience à température ambiante. Dans ces conditions la fusion était complète en 60 à 100 secondes.

Methode 3. La cellule était placée sur un bloc de mousse de polystrène. La fusion durait 10 minutes.

Méthode 4. Cette méthode qui était utilisée pour la plupart des expériences systématiques consistait à enlever l'ensemble du cryostat du Dewar à le fin de l'irradiation puis à le placer sur un bloc de mousse de polystyrène. La fusion durait ainsi 30 minutes. (méthode standard).

La figure 8 représente schématiquement la variation de la température en fonction du temps

pour les différents modes de futions.

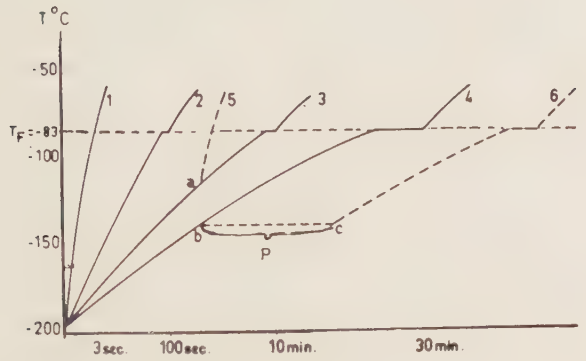


Fig. 8. Représentation schématique de la vapiation de la température en fonction du temps pour les différents modes de fusion utilisés après l'arrêt des irradiations à -196°.

courbe 1 : temps de fusion : 2 à 3 secondes
2 : " " : 60 à 100 secondes
3 : " " : 10 minutes
4 : " " : 30 minutes

La courbe 5 en pointillé montre la variation de la température subie par le monomère solide lorsqu'on déterminait la quantité de polymère formé après rechauffement jusqu'à la température (a). La courbe 6 en pointillé représente le mode de réchauffement utilisé lors de l'étude de la post-polymérisation à température constante.

Dans ces conditions, on a obtenu par les méthodes 1 et 2 respectivement 2.5 et 2.7% de polymère et par les méthodes 3 et 4, 5.0 et 5.2% de polymère. Pour suivre l'avancement de la réaction au cours du réchauffement, nous avons répété un certain nombre d'expériences au cours desquelles le mélange irradié était réchauffé selon l'une des méthodes ci-dessus jusqu'à une température donnée; à ce moment la cellule était brusquement plongée dans un excès de méthanol et on déterminait la quantité de polymère. La variation de la température en fonction du temps durant une telle opération est représentée sur la figure 8 par la courbe en pointillé 5:

La figure 9 représente la variation du degré de conversion ainsi obtenu dans les différentes conditions opératives en fonction de la température à lanquelle la réaction était arrêtée. On voit que la méthode 2 ne conduit qu'à une post-polymèrisation trés faible mais, si l'on laisse la température augmenter plus lentement (méthodes 3 et 4), la post-polymérisation devient importante lorsque la température atteint -140° environ. La réaction s'accélère ensuite et s'arrête complétement au moment de la fusion.

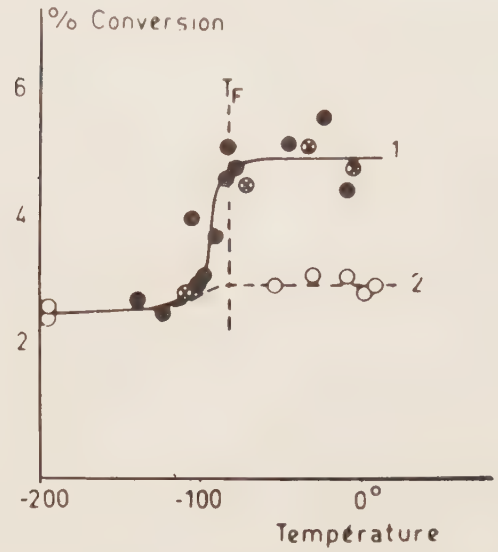


Fig. 9. Variation du degré de conversion de l'acrylonitrile irradié à −196° au cours de réchauffement.
Dose tatale : $1{,}6\times10^6$ rads.
La courbe 1 a été obtenue par les méthodes 3 (○) et 4 (●)
La courbe 2 a été obtenue par la méthode 2.

Les viscosités limites des polymères formés au cours de cette post-polymérisation augmentaient avec l'avancement de la réaction (tableau 5), ce qui indique que le post-effet se réduit à la croissance des chaînes macromoléculaires. Nous avons montré dans le même tableau la variation de $\frac{\%\text{ conversion}}{M_n}$ au cours de cet effet. On voit que cette valeur croît légèrement avec le rendement du polymère. Ce phénomène pourrait signifier qu'il y aurait des réaction de transfert de chaînes et de faible terminaison mutuelle. Un phénomène analogue a été observé dans le cas de post-polymérisation de l'acrylamide[37].

II) Post-polymérisation à température constante.

Dans une deuxième série d'expériences, le monomère était irradié à -196° pendant 30 minutes, puis le mélange était réchauffé suivant la méthode standard 4 jusqu'à une certaine température (b). Le monomère était maintenu à cette température pendant des temps différents ("p" sur la figure 8). A la fin de la réaction, la fusion du monomère

était réalisée suivant la méthode standard 4. Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure 10.

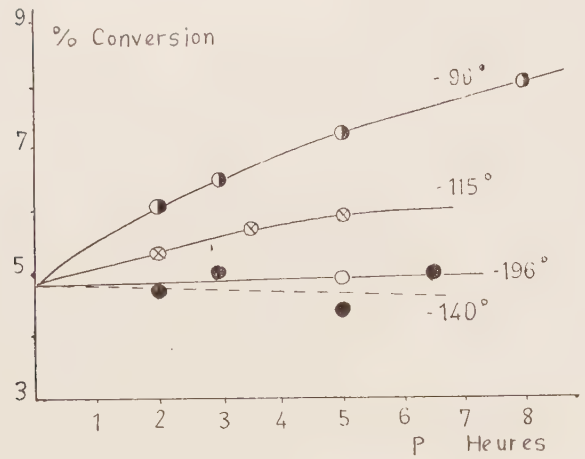


Fig. 10. Post-polymérisation de l'acrylonitrile solide à température constante après irradiation à −196°.
Dose totale : 1.6×10^6 rads.
Le temps correspond à (p) sur la courbe 6 dans la figure 8.

Comme dans les expériences précédentes, nous avons constaté que la post-polymérisation ne commence qu'à une température de −140° environ.

TABLEAU 5

Variation de $[\eta]$ au cours de la post-polymerisation.
(Méthode standard)

Température de l'arrêt du post-effet °C	% conversion	$[\eta]$ cc/g	Mn $\times10^{-3}$	% conversion Mn $\times10^5$
-196	2,3	168	132	1,74
-100	3,1	202	168	1,85
-85	4,7	224	195	2,41
-80	4,9	233	205	2,39
-20	5,2	230	200	2,60

L'énergie d'activation de la post-polymérisation dans le domaine de températures comprises entre −140° et −90° est de l'ordre de 3Kcal/mole.

Il est peut-être intéressant de noter que la conversion semble diminuer lorsque le monomère est maintenu à des températuret voisines de −140°. Bien que ce phénomène ne soit pas très net, les déviations étant du même order de grandeur que les erreurs expérimentales, il pourrait indiquer que les centres actifs (ions ou radicaux libres) peuvent se recombiner au voisinage de −140°, avant d'avoir amorcé la polymérisation. Une indication analogue a été obtenue par Bensasson [50] par une méthode indépendante.

d) Effet des addififs.

Presque tous les auteurs cités ont signalé que la présence d'oxygène ne jouait aucun rôle dans les polymérisations à l'état solide. Etant donné que la diffusion de l'oxygène est difficile dans un solide, ce résultat ne peut apporter aucun argument pour l'enterprétation du mécanisme de la réaction. Il en serait de même lorsqu'on ajoute des additifs solides. Néanmoins, nous avons examiné l'effet de certains composés qui sont considérés comme des inhibiteurs des polymérisations radicalaires ou ioniques ou qui pouvaient jouer le rôle de diluents. Le monomère renfermant 5% d'additif était à −196° jusqu'à une dose de 1.6×10^6 rads. Le tableau 6 montre les résultats obtenus ; tant en ce qui concerne le polymère initial (colonne 2) que le polymère formé après le post-effet selon la méthode standard (colonne 3).

TAELEAU 6

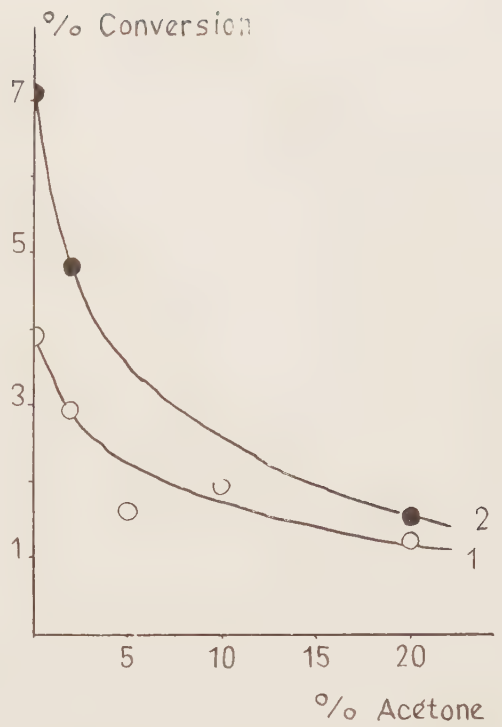
Effet des additifs sur la polymerisation de l'acrylonitrile
A −196° C.
Concentration des additifs : 5 %
Irradiation : 30 minutes

Additifs	Polymère initial %	Polymère après fusion lente (méthode 4) %
Néant	2,6	5,2
Iode	1,8	3,0
Fréon	1,4	3,2
Benzoquinone	1,4	2,4
Acétonitrile	1,8	2,4
Toluène	1,2	2,2
1, 2-Dichloroéthane	0,8	2,1
Méthanol	0,9	1,8
Acétate de méthyle	0,8	1,7
Diméthylformamide	0,8	1,4
Acétone	0,4	0,3

Dans tous les cas, les additifs considérés ont conduit à une diminution de la vitesse de la polymérisation. Il semble que l'on puisse distinguer

trois groupes de composée selon leur pouvoir inhibiteur. Ces trois groupes sont séparés dans le tableau par les lignes horizontales en pointillé. Il faut remarquer que les inhibiteurs des polymérisations radicalaires tels que la benzoquinone et l'iode influent sur la réaction de la même façon que des non-inhibiteurs tels que l'acétonitrile et le toluène. L'effet de l'acétone est particulièrement marqué. Bien que ces résultats pourraient indiquer que la réaction se produit par un mécanisme ionique, on ne peut pas en tirer une conclusion définitive car on ne sait pas comment tous ces additifs modifient la structure du monomère solide. Pour trancher cette question il faudrait étudier systématiquement les variations de la structure et de la texture cristallographiques des mélanges monomère-additif parallèlement à l'action inhibitrice de ces dernièrs.

Pour mieux connaître l'effet des additifs sur la cinétique de la réaction, quelques expériences ont été effectuées avec la benzoquinone et l'acétone. La figure II représente l'effet de la concentration de l'additif sur la quantité de polymère formé. Les courbes 1 et 2 se rapportent dans les deux cas aux taux de conversion de polymère initial et de polymère total (après post-effet) respectivement.



Dose totale : 1.8×10^6 et 3.2×10^6 respecivement.
Les courbes 1 et 2 se rapportent respectivement aux de conversion de "polymère initial" et de "polymère total".

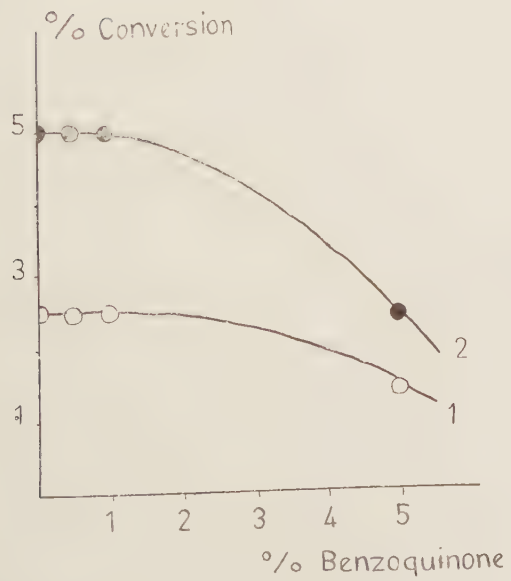


Fig. 11. Influence de la concentration de la benzoquinone (figure 11 a) et de l'acétone (figure 11 b) sur la polymérisation de l'acrylonitrile à −196°.

On voit que dans le cas de l'acétone, la vitesse diminue fortement par l'addition de très petites quantités. Par contre, la benzoquinone n'a aucun effet sur la polymérisation si sa concentration est faible. On pourrait penser que l'abaissement de la vitesse sous l'influence des additifs du premier groupe y compris la benzoquinone et l'iode, est du à une modification défavorable du réseau cristallin, tandis que le deuxième groupe d'additifs et surtout l'acétone exercerait en outre un effet d'inhibition.

e) Effet de l'intensité.

L'effet de l'intensité sur la polymérisation de l'acrylonitrile à −196° a été étudié en détail par Bensasson et Marx [26]. Ces auteurs ont trouvé que la vitesse initiale de la polymérisation relevée sur les courbes de conversion au voisinage de l'origine était sensiblement proportionnelle à l'intensité. La figure 12 représente en coordonnées logarithmiques la variation des vitesses de polymérisation en fonction de l'intensité pour l'ensemble des données obtenues par Bensasson et Marx [26], Tabata et Sobue [27] ainsi que par nous-mêmes.

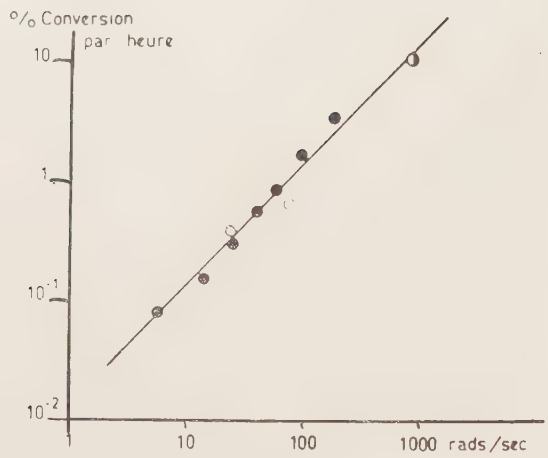


Fig. 12. Vitesses initiales de la polymérisation de l'acrylonitrile à -196° en fonction de l'inteneité, obtenues par différents auteurs.
rayons-X (700KV) ● [26] ; rayons-X (45KV) ◑, rayons (1000 curie) ○ [27].

On voit que l'accord entre les résultats des différents auteurs est satisfaisant, bien que les conditions expérimentales soient très différentes.

Cette proportionalité directe à l'intensité a été observée bans le cas pe l'acrylamide [32], du trioxane [23] et le cas de photopolymérisation de l'acide acrylique à l'état solide [41]. On avait également observé que la masse moléculaire varie peu avec l'intensité. Cependant, il serait impossible d'attribuer un mécanisme ionique à ces réactions, en comparaison de cinétiques des polymérisations ioniiques établies en phase liquide. Ce phénomène a été interprété en admettant que la réaction avait lieu dans les éléments de volumes indépendants enveloppant les trajectoires des particules ionisantes.

f) Discussion.

I) Mécanisme de la réaction

L'augmentation brutale de la vitesse de polymérisation au passage de l'état liquide à l'état solide peut indiquer une accélération par un effet de "gel" (pas de terminaison à l'état solide) ou par un changement de mécanisme. La première hypothèse est à rejeter car les courbes de conversion ne sont pas accélerées et aussi parce que la propagation doît être très fortement ralentie à l'état solide.

La deuxième hypothèse pourrait indiquer un mécanisme ionique. L'accélération à l'état solide serait alors due à la somme des deux processus radicalaire et ionique. On peut remarquer à ce sujet que le passage de l'état liquide au solide favorise le piègeage des électrons dans le réseau cristallin et par conséquent conduit à une stabilisation des ions formés.

Dans ce cas, la réaction de polymérisation ionique ne pourrait être qu'anionique puisque la réaction cationique n'est pas connue avec ce monomère. La réaction pourrait être amorcée par des ions négatifs tels que $[CN]^-$ ou $[monomère]^-$ resultant de la capture d'un électron par la molécule de monomère. Cette hypothèse est conforme aux résultats trouvés sur l'effet des inhibiteurs et en particulier des alcools et de l'acétone.

II) "Saturation" de la réaction aux faibles conversions.

La saturation de la réaction aux faibles conversions pour le polymère initial à -196° et en même temps, la diminution de $[\eta]$ du polymère avec la dose, pourraient indiquer soit la formation d'un inhibiteur comme dans le cas de la polymérisation radiochimique de l'isobutène [7], soit un autre effet plus complexe.

Les expériences de Bensasson [26] et de Chapiro [51] ont montré que, si la dose totale est fractionnée, le monomère étant fondu pendant les arrêts de l'irradiation, on obtenait une quantité de polymère plus grande que pour une irradiation continue.

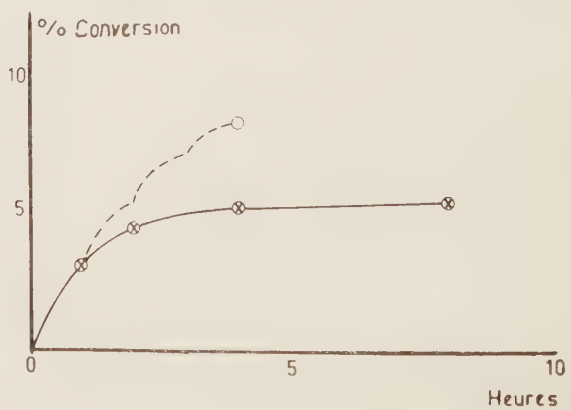


Fig. 13. Courbes de conversion de la polymérisation de l'acrylonitrile à -196°
⊗ : irradiation continue
○ et courbe en pointillé : irradiation fractionnée, (le monomère était fondu et recristallisé après chaque heure d'irradiation).

Cela signifie peut-être que la saturation de la réaction n'est pas due à la formation d'un inhibiteur chimique de polymérisation.

Tabata et Sobue [52] ont signalé que les tubes

d'irradiation étaient chargés électriquement après irradiation. Ces auteurs ont trouvé en outre que lorsqu'on déchargeait les ampoules, la réaction reprenait. Nous avons répété cette expérience en reliant la cellule d'irradiation (en acier) à la terre. Dans ce cas, nous n'avons das observé de phénomène de saturation. La courbe de conversion était pratiquement linéaire au moins jusqu'à 24 %. Ces résultats sont représentés sur la figure 14, sur laquelle figure aussi la variation de $[\eta]$ en fonction de la dose. On voit que l'indice de viscosité limite diminue d'abord avec la dose comme dans le cas des expériences faites sans contact avec la terre, mais elle augmente ensuite pour les conversions plus grandes. Enfin, dour les conversions élevées, une partie du polymère était insoluble dans le diméthylformamide chaud en formant du "gel", peut-être en raison d'une réticulation radiochimique du polymére.

On pourrait en conclure que la réaction est ionique mais il pourrait également s'agir de radicaux formés lors de la recombinaison des ions positifs et négatifs. Il est nécessaire d'etudier ce phénomène de plus près pour pouvoir en tirer une conclusion définitivs.

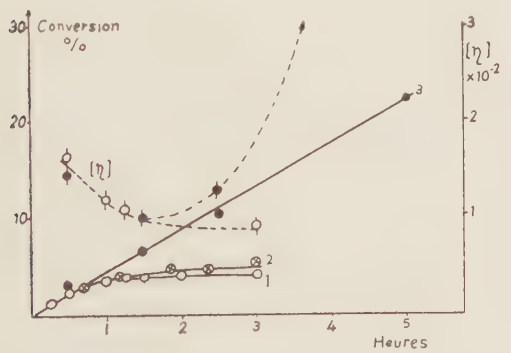


Fig. 14. Effets des charges électriques sur la polymérisation de l'acrylonitril à -196°.

Intensité : 880 rads par seconde.

Les courbes 1 et 2 correspondant au "polymère initial" respectivement obtenue avec une cellule en verre et une cellule en acier inox.

La courbe 3 a été obtenue en reliant la cellule en acier inox à la terre pendant l'irradiation.

Les courbes en pointillé représentent la variation de l'indice de viscosité limite $[\eta]$ des polymères obtenus sans contact avec la terre (points blancs) et avec contact (point noirs).

III) Energie d'activation.

La figure 7 montre l'existance de deux énergies d'activation différentes, au-dessous de -140° environ. Il faut remarquer à ce sujet qu'il s'agit ici du "polymère initial" obtenu après fusion rapide du monomère irradié. Or, nous ne pouvons pas déterminer la quantité de polymère qui se forme pendant cette fusion. Il est donc possible que les points obtenus aux très basses températures, où la contribution de ce phénomène à la réaction totale est le plus grand, soient entachés d'erreur par excès. Il faudrait alors peut-être exprimerces résultats par la droite en pointillé tracée sur la figure et dont la pente correspond à une ènergie d'activation de 1 Kcal/mole. Il est possible aussi pu'il s'agisse d'un phénomène réel. On pourrait alors expliquer les vitesses "trop grandes" observées aux temperatures inférieures à -140° en remarquant qu'une partie des centres actifs peuvent se recombiner au dessous de -140° sans amorcer de réaction (voir ci-dessus) tandis qu'au dessus de -140° tous les centres actifs initialement formés seraient utilisés. Il est difficile de trancher actuellement entre ces deux interprétations.

IV) Post-effet.

Les résultats obtenus lors de nos études sur la post-polymérisation montrent l'existance de centres actifs de très longue durée de vie. Comme, par ailleurs, la masse moléculaire augmente au cours du post-effet dans presque le même rapport que la conversion. on peut en conclure que la réaction de terminaison est extrémement petite dans les conditions de ces expériences. Nous avons trouvé d'autre part que l'énergie d'activation du post-effet (3 Kcal/mole) était sensiblement plus élevée que l'énergie d'activation de la réaction globale. Ce résultat pourrait s'expliquer si l'on admet que pendant l'irridiation les chaînes croissantes sont terminées par des entités plus mobiles qui auraient une durée de vie assez courte. La diffusion de ces entités dans le solide entrainerait l'existence d'un terme négatif dans l'énergie d'activation globale. D'après les résultats de ce travail, ce terme serait de l'ordre de -2 Kcal/mole.

2) Polymérisation du styrène.

Chapiro et Stannett [29] ont étudié la polymérisation du styrène à l'état solide, dans des conditions analogues de la polymérisation n'était pas modifiée en présence de DPPH tandis qu'elle augmente notablement en présence de benzoquinone. La réaction était suivie d'une importante post-polymérisation. Nous avons repris ce problème en nous efforçant de mieux préciser la cinétique et les cara-

ctères de cette polymérisation.

a) Effet de la dose.

La figure 15 représente la variation de la conversion en function de la dose à une température de -78°. Les courbes (Fusion immédiate) ont été obtenues en versant le monomère irradié dans un excès de méthanol immédiatement après la fin de l'irradiation pour arrêter la réaction. On voit que les courbes de conversion sont linéaires. La courbe (Fusion lente) correspond à une fusion lente (pendant 26 minutes) du monomère après irradiation à -78°. On voit qu'il se produit une importante post-polymérisation au course du rèchauffement, comme dans le cas de l'acrylonitrile.

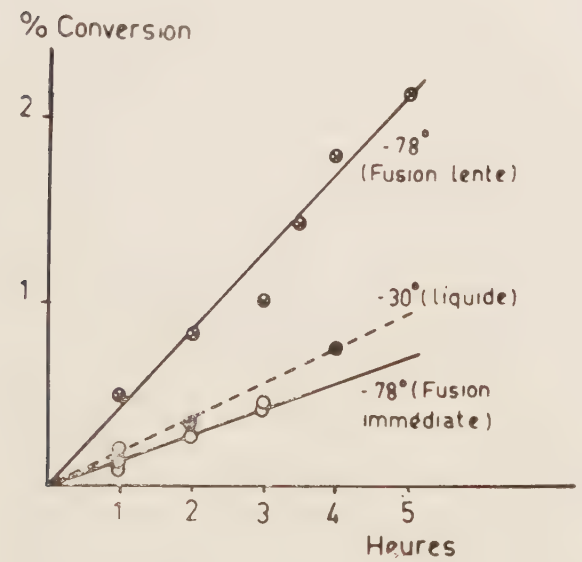


Fig. 15. Conversion du styrène en fonction de la dose à différentes températures.

b) Effet de la temperature.

La figure 16 représente le logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température absolue. On voit que comme dans le cas de la polymérisation de l'acrylonitrile, la vitesse de polymérisation augmente brusquement au passage de l'état liquide à l'état solide. L'énergie d'activation à l'état solide est égale à 11,6 Kcal/mole.

Les masses moléculaires moyennes des polymères déterminées par viscosimétrie sont très petites. C'est ainsi que pour le polymère obtenu à -57° on trouve $\overline{M}_n = 7.000$ environ en admettant que la relation $[\eta]$-M_n citée à la page 15 soit valable pour ces polymères de viscosité très faible.

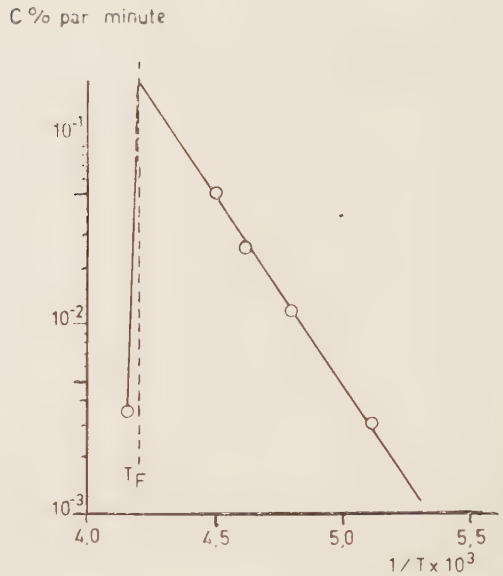


Fig. 16. Influence de la température sur la vitesse de polymérisation su styrène solide.
Intensité de dose : 880 rads par seconde.

On a observé que la masse moléculaire ne varie pas sensiblement au moins juspn'à 5% de converrion.

c) Post-effet.

Chapiro et Stannett [29] ont trouvé que la polymérisation du styrène irradié se poursuivait pendant le réchauffement et avant la fusion complète du monomère. Nous avons étudié en détail ce post-effet. Les irradiations étaient effectuées à -78° et correspondaient à une dose totale de 3.2×10^6 rads. Le post-effet a été examiné par la méthode utilisée dans le cas de l'acrylonitrile. On a laissé la température du monomère augmenter lentement après l'arrêt de l'irradiation. Conformément à l'observation de Chapiro et Stannet [29] une post-polymérisation importante a lieu avant le point de fusion. Cette post- polymérisatior s'arrête après la fusion.

Si l'on irradie le styrène à -196° et l'on plonge brutalement le monomère irradié dans un solvant, on n'observe pratiquement pas de polymère même pour des doses élevées. Mais, si, après l'irradiation à -196°, on laisse la température augmenter suivant la méthode standard 4 jusqu'à -42° et que l'on maintienne ensuite cette température longtemps, on obserbe la formation de polymère. La figure 17 représente une telle post-polymérisation à -42° du monomère irradié à -196° avec des doses différentes.

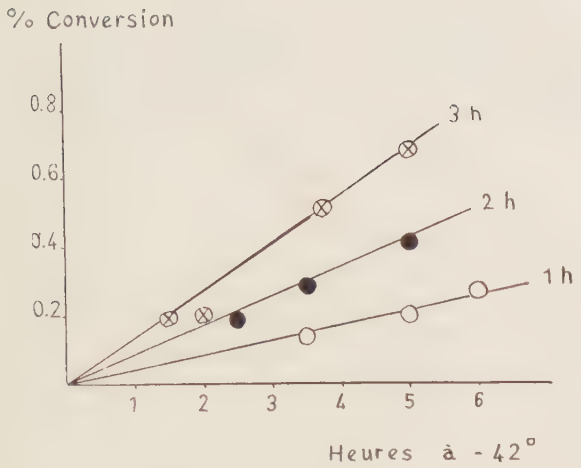


Fig. 17. Post-polymérisation à -42°C du styrène solide irradié à -196°C. Les trois courbes correspondent respectivement à des doses de pre-irradiation de 1, 2 et 3 heures à 880 rads par seconde.

La vitesse de cette post-polymérisation est proportionnelle à la dose totale. Ce résultat permet de conclure que le nombre des centres actifs piégés à -196° augmente proportionnellement avec la dose, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune recombinaison à -196°. Une expérience de post-effet a été effectuée à -52° pendant 5 heures avec un monomére irradié à -196° pendant 3 heures. On a obtenu ainsi 0.2% de polymére. En comparant ce résultat avec les expériences effectuées à -42°, on trouve une énergie d'activation pour la post-polymérisation de l'ordre de 12 Kcal/mole.

d) Effet des additifs.

Il semblait utile d'examiner l'effet de l'addition de certains composés à forte électronégativité car l'affinité électronique du styrène est assez faible si on la compare à celle de l'acrylonitrile par example. Dans une première série d'expériences, nous avons irradié des mélanges à 50% de monomère avec du fréon, du nitrobenzène et du o-dichlorobenzène. L'influence de l'iode a aussi été examiné à une concentration de 5%. Les mélanges congelés étaient soumis aux rayons-X à -78°. Nous avons trouvé que la présence du fréon conduisait à une diminution importante de la vitesse de polymérisation, tandis que le nitrobenzène et l'o-dichlorobenzàne dannait lieu à une accélération de la réaction. L'addition de l'iode ne modifiait pratiquement pas la vitesse. Ces résultats sont résumés dans le tableau 7(a).

Tandis que le mécanisme de l'inhibition par le fréon est difficile à comprendre, l'effet du nitrobenzène et de l'o-dichlorobenzène pourrait être de favoriser la polymérisation ionique de ce monomère comme nous l'avons déjà trouvé en phase homogène avec d'autres composés chlorés et bromés (voir ci-dessus).

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons examiné de plus près l'effet de la benzoquinone. Cette dernière était purifiée par sublimation.

TABLEAU 7

a) Polymérisation du styrène à -78°. Effet des additifs. Rayons-X. Concentration du monomère : 50% (Polymère initial)

Additif	% polymère par heurs
Néant	0.16
Freon	0.03
Iode (5%)	0.16
Nitrobenzène	0.50
o-Dichlorobenzène	2.50

b) Polymérisation du styrène à -78°. Effet de la benzoquinone (Polymère total)

% benzoquinone	% polymère par heure
0	0.50
0.1	0.51
0.5	0.46
1.0	0.34
5.0	0.28

Elle était dissoute dans le monomère à de concentrations de 0.1 à 5% et la solution était ensuite congelée et irradiée à -78°. Après l'irradiation, le monomère était fondu lentement selon la méthode 4 décrite ci-dessus. Les résultats sont résumés dans ls tableau 7(b). Contrairement aux résultats de Chapiro et Stannett (29, voir page 23), nous avons observé une diminution de la vitesse de polymérisation. Cette diminution était d'autant plus importante que la concentration en benzoquinone était plus élevée.

Etant donné que nos conditions expérimentales n'étaient pas tout à fait identiques à celles des auteurs ci-dessus, nous avons cherché à modifier certains paramètres difficiles à reproduire rigoureusement tels que la vitesse de cristallisation et la quantité d'eau dans le mélange. Mais ces paramètres n'ont pas eu d'effet marqué sur le déroulement de la réaction. Des expériences préliminaires ont montré que l'hydroquinone donnait lieu à une ac-

célération de la polymérisation analogue à celle observée par Chopiro et Stannett [29]. Il est donc possible que la benzoquinone utilisée par ces auteurs ait renfermé une certaine quantité d'hydroquinone.

e) Discussion.

La cinétique de la polymérisation du styrène à l'état solide présente un certain nombre de caractères communs avec la cinétique observée dans le cas de la polymérisation de l'acrylonitrile solide. Cependant, elle se distingue de cette derniére par l'absence d'un effet de "saturation" pour les doses élevées. D'autre part, contrairement à ce que se produit pour l'acrylonitrile, le monomère irradié n'est pas coloré ; de plus, la vitesse de la polymérisation et les masses moléculaires des polymères formés sont beaucoup plus petites dans le cas du styrène. Si cette réaction est ionique, ces phénomènes pourraient résulter de la faible affinité électronique de ce monomère, ce qui aurait pour conséquence une recombinaison rapide des ions entre eux ou avec les chaînes croissantes. L'effet accélérateur observé avec certains additifs fortement électronégatifs cadre bien avec une interprétation de ce type.

3) Polymérisation du méthacrylate de méthyle en présece d'huile de paraffine.

a) Généralités.

Quelques expériences de polymérisation ont été effectuées avec le méthacrylate de méthyle solide en soumettant le monomère aux rayons-X à -196° et à -78°. Des irradiations ont été conduites également avec les rayons gamma du cobalt-60 à -78° sous vide en utilisant un monomère soigneusement purifié. Dans ces conditions aucune polymérisation n'a lieu ; nous avons seulement observé un post-effet très faible et mal reproductible.

Dans des expériences ultérieures, nous avons ajouté au monomère certains composés tels que la paraffine, la glycérine, l'huile de paraffine, l'huile de ricin etc. Des mélanges à 50% en volume de monomère et d'additif étaient solidifiés à -78° et irradiés pendant une heure avec les rayons-X. Le polymère formé était séparé en versant le mélange dans un excès d'éther de pètrole. Le polymère précipité était encore lavé deux fois avec de l'éther de pétrole. Dans le cas de la paraffine, le mélange était dissous dans le benzène et reprécipité avec de l'éther de pétrole pour éliminer la paraffine qui pouvait se trouver mélangée au polymère. Les résultats sont résumés dans le tableau 8. On voit qu'une polymérisation importante se produit en présence des composés visqueux. La cinétique de la réaction a été étudiée plus en détail dans le cas des mélanges de monomère avec l'huile de paraffine.

TABLEAU 8

Polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de composés à viscosité élevée.
Concentration du monomère : 50% en vol.
Température de l'irradiation : -78°C.
Dose : 3.2×10^6 rad.
Intensité : 880 rads/sec.

Additif	% Conversion (polymère initial)
Néant (MAM pur)	0
Hexane	0
Hexadecane	0
Paraffine	8,5
Huile de paraffine	15,4
Glycérine (saturé)	(+)
Huile de ricin	5,4

b) Effet de la dose.

Toutes les irradiations ont été effectuées à -78°. Les mélanges étaient des solides durs et blancs à cette température. La figure 18 représente les courbes de conversion à différentes concentrations du monomère dans l'huile de paraffine. On peut voir que la vitesse de la polymérisation augmente avec la dilution et que les courbes présentent l'allure accélérée caracteristique de l'effet de "gel" que l'on observe dans la polymérisation de ce même monomère en phase liquide.

C'est le premier cas où l'on ait observé une augmentation considérable de la vitesse de polymérisation à l'état solide par une dilution du monomère. Etant donné que la variation de la dose absorbée par suite de la dilution dans l'huile de paraffine est négligeable, cette augmentation de la vitesse est certainement due à un changement de la structure du solide qui favorise la polymérisation. Des expériences conduites avec du n-hexane et du n-hexadécane ont montré que l'accélération n'était pas due à un effet chimique lié à la radiolyse de l'hydrocarbure. (voir tableau 8). Le tableau 9 montre que la viscosité du polymère reste pratiquement constante dans un grand domaine de conversions.

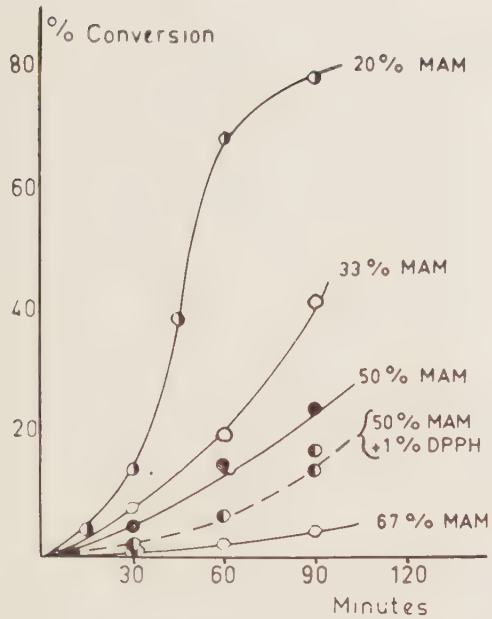


Fig. 18. Courbes de conversion du méthacrylate de méthyle irradié en présence d'huile de paraffine à -78° à différentes concentrations de monomère.
Intensité de dose : 880 rads par seconde.

TABLEAU 9.

Variation de l'indice de viscosité limite $[\eta]$ du polyméthacrylate de méthyle (Polymère initial) en fonction de la dose.
Irradiation à -78°.
Concentration du monomère : 20% dans l'huile de paraffine.

Temps de l'irradiation (minutes)	Conversion %	$[\eta]$ cc/g	$Mn \times 10^{-3}$
15	4,65	–	–
30	14,8	38	63
45	39,5	44,5	75
60	69	40,5	68
90	78	41,5	69

c) Effet de la concentration.

La figure 19 montre la variation des vitesses initiales de polymérisation et de conversion en fonction de la composition du solide. L'accélération considérable avec la dilution est ici particulièrement bien mise en évidence. Les indices de viscosité limite des polymères obtenus aux différentes concentrations suivent une relation tout à fait semblable à celle observée pour les vitesses. (courbe en pointillé sur la figure 19).

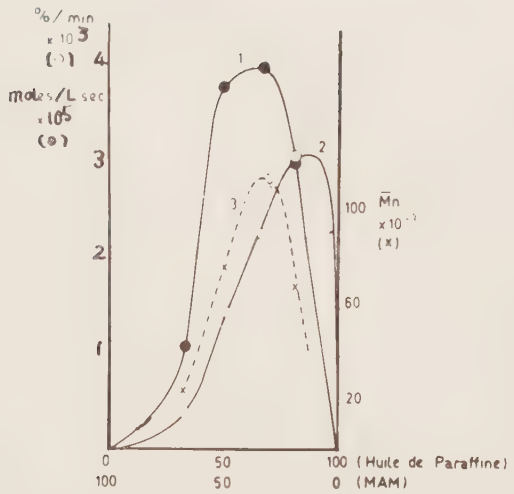


Fig. 19. Variation des vitesses de polymèrisation en mol 1^{-1} sec^{-1} (courbe 1)
et de conversion en % par minute (courbe 2)
du mèthacrylate de méthyle en présence d-huile de paraffine en fonction de la composition du mélange.
La courbe en pointillé représente la variation des masses moléculaires.
Irradiations à -78°C.
Intensité : 880 rads par seconde.

d) Effet de la température.

Le mélange monomère-huile de paraffine ne possède pas de point de fusion bien défini. Lorsqu'on abaisse la température, le mélange passe par un état très visqueux avant la solidification. Nous avons étudié l'effet de la température entre +20° et -120°. (Rappelons que le point de fusion du monomère pur est de -50°). Les courbes 1 et 2 sur la figure correspondent respectivement aux concentrations de 20% et de 50% de monomère dans l'huile de paraffine.

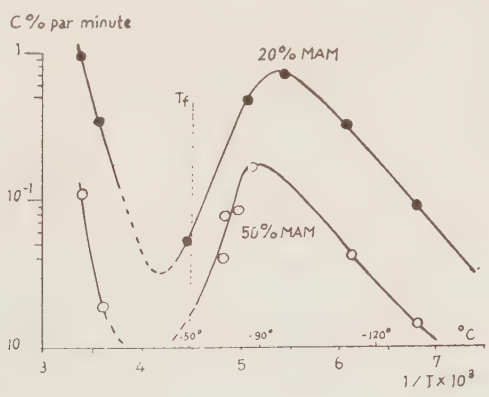


Fig. 20. Influence de la température sur la polyméri-

sation du méthacrylate de méthyle en présence d'huile de paraffine.
Intensité de dose : 880 rads par minute.
○ : 50% de monomère
● : 20% de monomère

On voit que, dans le domaine du liquide (au dessus de -30°), la vitesse décroît assez rapidement lorsque la température décroît. Ensuite, dans le domaine visqueux (-30° à-60° environ), la vitesse augmente jusqu'à l'état de solide dur. Enfin, lorsque la température continue à s'abaisser, la vitesse passe par un maximum puis elle diminue avec une énergie d'activation de 3 Kcal/mole. Bien que ce phénomène soit le même pour les deux concentrations différentes, le maximum se déplace vers les températures plus basses avec l'augmentation de la concentration d'huile de paraffine, c'est-à-dire que le maximum se déplace comme le point de solidification.

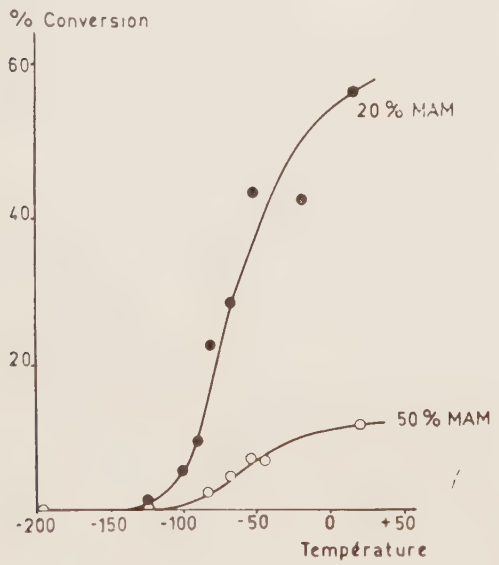


Fig. 21. Post-polymérisation du méthacrylate de méthyle après irradiation en présence d'huile de paraffine à -196° jusqu'à une dose de 3.2×10^6 rads.
Le réchauffement était conduit par la méthode 4.
○ : 50% de monomère
● : 20% de monomère

e) Post-effet.

Si, après une irradiation à -196°, on laisse fondre brusquement le mélange dans un excès de solvant, on n'obtient pas de polymère. Une expérience préliminaire a montré cependant que, lorsqu'on laisse la température augmenter lentement, une post-polymérisation très importante se déroule pendant le réchauffement. Nous avons examiné de plus près cette post-polymérisation en appliquant la méthode standard 4 déjà utilisée dans le cas de l'acrylonitrile et du styrène. L'irradiation était effectuée à -196° jusqu'à une dose de 3.2×10^6 rads. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 21. Les courbes 1 et 2 correspondent respectivement à 50% et 20% de monomère dans le mélange.

On voit que la post-polymérisation commence à une température de -120° environ et s'accélère avant la fusion. Après fusion, cette réaction devient moins importante mais elle persiste cependant à l'état liquide. Ce phénomène se distingue des post-effets observés avec l'acrylonitrile et la styrène où la réaction était complètement arrêtée après fusion. Il est peut-être lié aux post-effets observés avec le méthacrylate de méthyle après irradiation en phase liquide [53, 54].

Nous avons également observé que la vitesse de la post-polymérisation augmentait avec la dilution du monomère.

Le tableau 10 résume les variations de la masse moléeulaire du polymère formé au cours du post-effet. La cinquième colonne de ce tableau montre que le rapport conversion / $\bar{M}_n$ rest pratiquement constant dans un grand domaine de conversion, ce qui indique que le post-effet se réduit en pratique à la croissance des chaînes macromoléculaires et qu'il n'y a ni terminaison ni transfert notable.

TABLEAU 10.

Variation de l'indice de viscosité limite du polyméthacrylate de méthyle au cours de la post-polymérisation.
Concentration : 20% de monomère dans l'huile de paraffine Irradiation à -196° avec les rayons-X pendant une heure.

Température de l'arrêt du post-effet °C	% conversion	$[\eta]$ cc/g	$M\times10^{-3}$	$\frac{\%\ \text{coversion}}{\bar{M}_n\times10^4}$
196	0	–	–	–
90	9.4	23	33.5	2.80
67	28.5	49	87	3.28
54	43.5	78	155	2.80
+ 15	57.8	100	210	2.75

f) Effet des additifs.

L'influence de différents additifs a été exami-

née sur la polymérisation des mélanges de 50% de monomère avec l'huile de paraffine. Ces expériences étaient effectuées à -78°. Les résultats sont résumés dans le tableau 11.

On voit que la benzoquinone et l'iode inhibent complètement la réaction et que le DPPH à 0.5% et l'acétone à 5% ne causent qu'une diminution de la vitesse d'un facteur 2 environ.

TABLEAU 11.

Effet des additifs sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d'huile de paraffine.
Concentration du monomère : 50%
Température de l'irradiation : -78°C

Additif	Temps de l'irradiation (minutes)		% Conversion
Néant	30		5,1
"	60		15,4
"	90		24,8
DPPH (0,5%)	30		0,78
"	30		2,5
"	60		6,9
"	90		18,5
"	90		14,5
Benzoquinone (1 %)	30		0
" (1 %)	60		0
" (0,3%)	30		0
" (1 %)	60	(-196°)	0
Iode (0,5%)	30		0
" "	60		0
Acéton (5%)	60		7,8

g) Discussion.

La cinétique de la polymérisation des mélanges solides de méthacrylate de méthyle avec l'huile de paraffine présente certains caractères communs avec les cinétiques observées dans le cas de la polymérisation de l'acrylonitrile et du styrène solides. C'est ainsi que dans tous ces systèmes la vitesse croît brusquement au moment de la solidification du monomère et la réaction présente une énergie d'activation positive à l'état solide. De plus l'irradiation à basse température est suivie d'importants post-effets. Cependant le cas du méthacrylate de méthyle se distingue par certains aspects des deux autres monomères. C'est ainsi que les courbes de conversion sont autoaccélérées, et surtout on observe une inhibition complète de la réaction en présence de benzoquinone et d'iode. Notons en passant que ce dernier résultat démontre que les inhibiteurs peuvent agir efficacement même lorsqu'ils sont dispersés dans un solide, tout au moins dans certains cas lorsque comme ici il s'agit d'un mélange. Il est difficile de tirer une conclusion définitive de ces résultats. Le fait que la benzoquinone et l'iode inhibent la réaction alors que le DPPH ne produit qu'un effet moins marqué pourrait signifier que cette polymérisation s'effectue par un mécanisme radicalaire et que la molécule de DPPH est trop volumineuse pour diffuser assez rapidement dans le milieu et terminer efficacement toutes les chaînes croîssantes. Cepedant, il faut garder présent à l'esprit qu'une situation analogue a été trouvée dans le cas de la polymérisation radiochimique de l'isobutène en phase liquide, réaction qui procède très vraisemblablement par un mécanisme cationique (voir ci-dessus). En effet dans ce système la benzoquinone inhibe complètement la réaction tandis que le DPPH est sans effet. Nous avons nous-mêmes rencontré un cas semblable au cours de la polymérisation du styréne en solution dans le bromure d'éthyle à basse température. On ne paut donc décider d'après les données disponibles de la nature de la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d'huile de paraffine.

Une antre particularité de ce système est l'influence considérable de l'additif (huile de paraffine) sur la réaction. Nous avons vu que l'accélération observée (voir figure 18) n'est pas due à un effet chimique puisque le n-hexane et le n-hexadecane dont la structnre chimique est pratiquement identique ne produisent aucun effet. Le rôle de l'huile de paraffine ainsi que celui des autres composés visqueux cités dans le tableau 8 est donc plutôt de favoriser l'apparrition d'une phase amorphe (d'un verre par exemple) dans laquelle la polymérisation serait plus facile que dans le monomère cristallisé. Il est évident qu'il ne s'agit là que d'une hypothèse de travail qui devra être vérifiée par des expériences ultérieures.

4) Estimation des G (amorçage).

Quelque soit le mécanisme de la polymérisation (radicalaire ou ionique), le nombre des centres actifs, responsables de l'amorçage de la réaction peut être calculé à l'aide des relations ci-dessous, si l'on connait la vitesse de polymérisation et la masse moléculaire en nombre du polymère formé. On a

en effet dans le cas d'une réaction où la terminaison se fait par recombinaison de deux chaînes croissantes :

$$N_{\text{(centres actifs)}} = \frac{\text{Vitesse de polymérisation}}{M_n} \times 2$$

et si la terminaison se fait par dimutation ou par un processaus "monomoléculaire" :

$$N_{\text{(centres actifs)}} = \frac{\text{Vitesse de polymérisation}}{M_n}$$

Ces relations ne sont strictement valables que si la réaction obéit aux conditions de l'état stationnaire. Elles peuvent néamoins donner un ordre de grandeur de $N_{\text{(centres actifs)}}$ dans le cas général.

Nous avons utilisé cette méthode pour calculer le rendement radiochimique de l'amorçage, G (amorçage), en admettant les hypothèses suivantes.

1) La réaction de terminaison se fait par un processus ne mettant en jeu qu'une seule macromolécule. (Cette hypothèse est justifiée dans le ces des polymérisations ioniques et paraît vraisemblable également dans le cas des réactions à l'état solide où l'on observe une relation de premier ordre par rapport à l'intensité).

2) Les réactions de transfert de chaînes sont négligeables.

3) Les masses moléculaires moyennes en nombre peuvent être calculées à partir $[\eta]$ en appliquant les formules citées à la page 15.

Les systèmes suivants ont été éxaminés :

1. Polymérisation de l'acrylonitrile à -196° et à -90°.
2. Polymérisation du styrène à -57°.
3. Polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d'huile de paraffine.

Les résultats obtenus ont été comparés aux données de la littérature.

1) Polymérisation de l'acrylonitrile.

a) "Polymère initial" formé à -196°.

Nous avions trouvé :

$V = 0.1\%$ par minute.

$M_n = 1{,}15 \times 10^5$

Il s'en suit que, par gramme de solide, il s'est formé en une seconde

$$N = \frac{0{,}1 \times 6{,}02 \times 10^{23}}{100 \times 60 \times 1{,}15 \times 10^5} = 0{,}87 \times 10^{14} \text{ chaînes}$$

L'énergie absorbée par gramme pour une dose d'exposition de 1 roentgen est pour les substances ne renfermant pas d'atomes lourds, de l'ordre de 84 ergs, soit $5{,}25 \times 10^{13}$ eV. Pour une intensité d'exposition de 1050 r/sec., on a donc $5{,}51 \times 10^{16}$ eV/g.sec.

Le nombre de chaînes amorcées par 100eV est donc :

$$G(\text{amorçage}) = G(\text{centre actifs}) = \frac{0{,}87 \times 10^{14} \times 100}{5.51 \times 10^{16}}$$

$$= \mathbf{0.16}$$

b) "Polymére total" formé à -196°.

$V = 0.18\%$ par minute·

$M_n = 2 \times 10^5$

On en déduit comme ci-dessus :

$G(\text{centres actifs}) = \mathbf{0.165}$

c) "Polymère initial" formé à -90°.

$V = 0.22\%$ par minute

$M_n = 2.3 \times 10^5$

On en déduit :

$G(\text{centres actifs}) = \mathbf{0.18}$

2) Polymérisation du styrène.

Le styrène irradié à -57° avec les rayons-X a donné les résultats suivants :

$V = 0.024\%$ par minute

$\bar{M}_n = 7 \times 10^3$

Le nombre de chaînes amorcées par seconde et par gramme de solide est :

$$N = \frac{0.024 \times 6.02 \times 10^{23}}{100 \times 60 \times 7 \times 10^3} = 3.44 \times 10^{14} \text{ chaînes}$$

Pour 100 eV absorbés, on a donc :

$$G(\text{centres actifs}) = \frac{3.44 \times 10^{14} \times 100}{5.51 \times 10^{16}} = \mathbf{0.63}$$

Cette valeur ne doit être considérée que comme un order de grandeur étant donné l'incertitude de la masse moléculaire moyenne réelle car les viscositée mesurées étaient très petites (voir la page 24).

3) Polymérisation du mélange de méthacrylate de méthyle-huile de paraffine renfermant 20% de monomère.

a) calcul à partir du "polymère initial" formé à -78°.

D'après les résultats exposés à la page 27, on a :

$V = 0.33\%$ par minute

$M_n = 7 \times 10^4$

On en déduit comme précédemment :

$$N = \frac{0.33 \times 6.02 \times 10^{23} \times 0.6}{100 \times 60 \times 7 \times 10^4 \times 3} = 0.96 \times 10^{14} \text{ chaînes}$$

formées par gramme de solide et par seconde.

Ici, 0.6 est le poids de monomère pour 3g. de mélange.

Pour 100eV absordés, on a donc :

$$G(\text{centre actifs}) = \frac{0.96 \times 10^{14} \times 100}{5.51 \times 10^{16}} = \mathbf{0.17}$$

b) calcul à partir de la post-polymérisation après irradiation à -196°.

Nous avons trouvé ci-dessus (voir le tableau 10) qu'il n'y avait pratiquement pas ds terminaison des chaînes croissantes au cours de la post-polymérisation observée après irradiation à -196°. On peut donc déduire le nombre des centres actifs du rapport de la quantité de polymère formé pour un temps donné à sa masse moléculaire. Par exemple, on a $M_n = 1.55 \times 10^5$ pour la conversion de 43.5%. Donc, le nombre des chaînes croissantes par gramme de solide est de

$$N' = \frac{43.5 \times 6.02 \times 10^{23} \times 0.6}{100 \times 1.55 \times 10^5 \times 3} = 3.37 \times 10^{17} \ ;$$

La dose d'exposition pour une heure d'irradiation était :

$$1050 \times 3600 = 3.78 \times 10^6 \text{ r.}$$

D'où pour la dose absorbée :

$$5.51 \times 10^{13} \times 3.78 \times 10^6 = 2.08 \times 10^{20} \text{ eV/g.}$$

On a donc pour 100 eV absorbés :

$$G(\text{centres actifs}) = \frac{3.37 \times 10^{17} \times 100}{2.08 \times 10^{20}} = \mathbf{0.16}$$

Nous avons rassemblé dans le tableau 12 toutes les valeurs des G(centres actifs) pour les systèmes examinés ci-dessus ainsi que les valeurs trouvées par d'auteurs dans des systèmes analogues. Nous avons également inclu dans le tableau des valeurs de G pour les radicaux piégés dans les monomères irradiés à l'état solide et les G(centres actifs) trouvés pour des polymérisations ioniques. On voit en examinant ces résultats que les rendements radiochimiques en centres actifs responsables des polymérisations à l'état solide sont du même order de grandeur que les rendements trouvés d'une part pour les centres actifs dans les polymérisations ioniques et d'autre part pour les radicaux piégés dans les monomères solides. Cette coïncidence probablement fortuite, ne permet de tirer aucune conclusion quant au mécanisme de ces polymérisations en se basant sur les valeurs expérimentales des G (centres actifs).

TABLEAU 12

Rendments radiochimiques en centres actifs dans différents systèmes.

Système considéré	G (centres actifs)	G (radicaux piégés) par R.P.E.	Réf.
Acrylonitrile solide			
à -196° "polymère initial"	0.16		(*)
id. "polymère total"	0.165		(*)
id. R.P.E.		0.15	(26)
id. à -90° "polymère initial"	0.18		(*)
Styrène solide à -57°	0.63		(*)
Méthacrylate de méthyle/ huile de paraffine(20/80) à -78°	0.17		(*)
id. post-polymérisation après irradiation à -196°	0.16		(*)
Acrylamide. Post-polymérisation	0.44		(34)
R.P.E.		0.5–0.8	(34)
Isobutène à -78° (ionique)	0.16		(7)
Styrène/CH_2Cl_2(1/3) à -78°	0.51		(18)
Butadiène	0.2		(13, 16)

* : présent travail.

CHAPTIRE V.

Conclusion

Dans le présent travail, nous avons examiné quelques aspects de la cinétique des polymérisations radiochimiques qui s'effectuent aux basses températures. Les différents systèmes examinés tant dans

le présent travail que par d'autres auteurs peuvent se diviser en trois groupes. Le premier groupe comprend les polymérisations qui s'effectuent par un mécanisme cationique en phase liquide. Les représentants les plus marquants de ce groupe sont l'isobutène et les dienes irradiés en masse et le styrène en solution dans les solvants halogénés. Ces systèmes présentent la plupart des caractères spécifiques des polymésisations cationiques classiques et le mécanisme de ces réactions peut être considéré comme bien établi. Le deuxième groupe comprend des monomères dissous dans certains solvants polaires et pour lesquels on a proposé des mécanismes anioniques. Ces systèmes comprennent en particulier les solutions d'acrylonitrile et méthacrylate de méthyle dans différentes amines et dans le diméthylformamide. Nous avons vu dans le présent travailqu'une interprétation basée sur un mécanisme anionique n'est probablement pas valable dans tous les cas et nous ne connaissons pas encore d'une manière précise la nature des facteurs qui déterminent le comportement de ces systèmes. Enfin le troisième groupe comprend les monomères qui se polymérisent à l'état solide. Dans ce domaine, nos connaissances sont encore beaucoup moins étendues que dans les deux groupe précédents. Les trois représentants de ce groupe que nous avons examinés dans le présent travail se distinguent les uns des autres par certains aspects de leur polymérisation. Il est difficile de préciser pour le moment la nature des mécanismes qui sont responsables des polymérisations observées. Il est d'ailleurs vraisemble que plusieurs mécanismes différents soient à considérsr selon le système envisagé et il est même possible que plusieurs de ces mécanismes puissent coexister simultanément dans un même système. Les travaux dans ce domaine sont encore trop fragmentaires pour permettre de dégager les lois qui régissent réacrions.

Envisagé dans ce cadre général, le présent travail doit être considéré comme une introduction à l'étude des polymérisations radiochimiques aux basses températures et de nombreux travaux sont nécessaires pour préciser nos connaissances dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. S. Dainton, J. Phys. Colloid Chem., 1948 **52** 490.

(2) A. Chapiro. Compt. Rend., 1949 **228** 1949., J. Chim. Physique 1950 **47** 747, 764. Ind. Plast. Modernes 1955, **8** N° 11, 67.

(2a) A. Chapiro, M. Magat, A. Bernas et J. Sebban. J. Chim. Physique, 1955 **52** 689.

(3) D. S. Ballantine. Chem. Engng. Progr., 1954 **50** 267, J. Polym. Sc. 1956 **19** 219.

(4) W. H. Seitzer et A. V. Tobolsky. J. Am, Chem. Soc. 1955 **77** 2687.

(5) M. Magat. Spec. Issue Collect. Chekoslov. Chem. Commun. 1957 **22** 141.

(6) W. H. T. Davison. S. H. Pinner et R. Worrall. Chem. and Ind. (London) 1957, 1274. Proc. Roy. Soc. 1959 **252** 187.

(8) J. Grosmangin. Résultats non-publiés, cités par M. Magat (voir références 5, 6)

(9) R. Worrall et A. Charlesby. Internat. J. Appl. Rad. Isotopes 1958 **4** 84.

(10) S. H. Pinner et R. W. Worrall. J. Polym. Sc, 1959 **34** 229

(11) E. Collinson, F. S. Dainton et H. A. Gillis. J. Phys. Chem. 1959 **63** 909.

(12) A. Hoffman J. Polym. Sc. 1959 **34** 241.

(13) W. S. Anderson. J. Phys. Chem. 1959 **63** 765.

(13b) J. Grosmangin (13a) Marchal. Résultats non-publiès.

(14) W. J. Burlant et D. H. Green. J. Polym. Sc. 1958 **31** 227.

(15) A. P. Cheinker, M. K. Yakovleva, E. V. Kristalnyi et A. D. Abkin. Dokl. Akad. Nauk., U. R.S.S. 1959 **124** 632.

(16) A. Chapiro et V. Stannett. J. Chim. Physique. 1959 **56** 830.

(17) S. Okumura, T. Higashimura et S. Futami. Isotopes and Radiarion (Japan) 1958 **1** 216.

(18) S. Okumura et S. Futami. Ibid. 1960 **3** 23.

(19) A. D. Abkin et A. P. Cheinker. Symposium International Chimie Macromoléculaire (Moscou) 1960 N° 2 410.

(20) S. Okumura, K. Hayashi, M. Nishi et Y. Nakamura. Isotopes and Radiation (Japan) 1960 **3** 344.

(21) E. J. Lawton, W. T. Grubb et J. S. Balwit. J. Polym. Sc. 1959 **19** 455.

(22) W. Burlant et C. Taylor. J. Polym. Sc. 1959 **41** 547.

(23) S. Okumura, K. Hayashi et Y. Nakamura. Isotops and Radiation (Japan) 1960 **3** 416.

(24) A. Chapiro et S. Penczek. Communication privée.

(25) S. Okumura et al. Isotops and Radiation **3** 150 (1960)

(25a) Y. Kitanishi, S. Okumura et K. Hayashi. Isotops and Radiation (Japan) 1960 **3** 346.
(26) R. Bensasson et R. Marx. Symposium Internarional Chimie Macromoléculaire (Moscou) 1960 N° 2, 420.
(27) Y. Tabata et H. Sobue. J. Polym. Sc. 1960 **43** 459.
(28) Y. Tabata, E. Oda et H. Sobue. Ibid. 1960 **45** 469.
(29) A. Chapiro et V. Stannett. J. Chim. Physique 1960 **57** 35.
(30) par exemple G. J. Minkoff. "Frozen Free Radicals" (N.Y. 1960)
(31) J. V. Schmits et E. J. Lawton. Scinece 1951 **113** 718.
(32) R. B. Mesrobian, P. Ander, D. S. Ballantine et G. J. Dienes. J. Chem. Phys. 1954 **22** 565.
(33) A. J. Resaino, R. B. Mesrobian, H. Morawetz, D. S. Ballantine, G. J. Dienes et D. J. Mets. J. Am. Chem. Soc. 1956 **78** 2939.
(34) B. Baysal, G. Adler, D. S. Ballantine et P. Colombo. J. Polym. Sc. 1960 **45** 117.
(35) G. Adler, D. S. Ballantine et B. Baysal. Symposium International Chimie Macromoléculaire (Moscou) 1960 N° 2 396.
(36) H. Morawetz et T. A. Fadner. Makromol Chem. 1959 **34** 162.
(37) T. A. Fadner et H. Morawetz. J. Polym. Sc. 1960 **45** 475.
(38) G. Adler. J. Chem. Phys. 1959 **31** 848.
(39) R. Schulz et H. Henglein. Angew. Chem. 1955 **67** 232.
(40) R. Schulz, G. Renner, A. Henglein et W. Kern. Makromol. Chem. 1954 **12** 20.
(41) C. H. Bamford, A. D. Jenkins et J. C. Ward. Nature 1960 **186** 713.
(42) C. Chachaty. Communication privée.
(43) Cleland et Stockmayer. J. Polym. Sc. 1955 **17** 473.
(44) F. R. Gregg et M. S. Matheson. J. Am, Chem. Soc, 1951 **73** 1691.
(45) B. Baysal er A. N. Tobolsky. J. Polym. Sc. 1952 **9** 171.
(46) H. Tsuda. J. Polym. Sc. (à paraître)
(47) A. Chapiro et P. Wahl. Compt. Rend. 1954 **238** 1803.
A. Chapiro et E. Migirdicyan. J. Chim. Physicue 1955 **52** 439.
(48) P, F. Onyon. Trans. Farac'ay Soc. 1956 **52** 80.
(49) Y. Landler. Résultats non-publiés.
(50) R. Bensasson. Communication privée.
(51) A. Chairo. Communication privée.
(52) Y. Tabata et H. Sobue. Résultats non-publiés.
(53) J. G. Majury. J. Polym. Sc. 1955 **15** 297.
(54) S. Okumura et K. Hayashi. Isotopes et Radiation. 1958 **1** 103.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"Dosimétrie des rayonnements des grandes énergies"

Vu et approuvé :

Paris, le 25 mai 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Academie de Paris,

Jean SARRAILH

S 1783—Paris, I.A.C., 8, rue de Furstenberg 6-53) s 457

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE TOEISHA
TOKYO, JAPON (1961)